

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главного редактора), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 126, № 3

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕМАТИКА

Стр.

С. А. Гельфер. О максимуме конформного радиуса фундаментальной области группы дробно-линейных преобразований	463
В. П. Глушко. Об операторах типа потенциала и некоторых теоремах вложения	467
Д. Ф. Давиденко. К вопросу о решении методом сеток осесимметрической задачи Дирихле для уравнения Лапласа	471
Р. Л. Добрушин. Общая формулировка основной теоремы Шеннона в теории информации	474
М. А. Евграфов. О теоремах, аналогичных теореме Фрагмена — Линделёфа	478
Д. П. Желобенко. Строение группового кольца группы Лоренца	482
Н. Н. Кузнецов и Б. Л. Рождественский. Существование и единственность обобщенного решения задачи Коши для неоднородного закона сохранения	486
Г. Ф. Лаптев. Об инвариантном оснащении поверхности в пространстве аффинной связности.	490
В. И. Лебедев. О конечноразностном аналоге задачи Неймана	494
О. Б. Лупанов. Об асимптотических оценках числа графов с n ребрами	498
В. Б. Меламед. О вычислении индекса неподвижной точки вполне непрерывного векторного поля	501
Л. Г. Немцова. К вопросу о номографировании уравнений третьего номографического порядка	505
А. Я. Прессман и О. С. Берлянд. О получении асимптотических выражений для некоторого класса функций	508
В. П. Хавин. Об одной задаче В. В. Голубева	511
А. В. Штраус. О характеристических функциях линейных операторов	514

МЕХАНИКА

В. В. Казакевич. О процессе экстремального регулирования инерционных объектов при наличии возмущений	517
--	-----

ГДРОМЕХАНИКА

В. Н. Жигулев. О явлении магнитного «отжатия» потока проводящей среды	521
М. И. Киселев. К расчету ударных волн в магнитной гидродинамике	524
Н. Н. Кочина. Точные решения уравнений движений магнитной гидродинамики, предельных к автомодельным	528
Г. А. Любимов. Влияние электромагнитного поля на режим детонации	532

- Г. Я. Попов. Изгиб полубесконечной плиты на комбинированном упругом ос-
новании

ФИЗИКА

- В. Л. Бонч-Бруевич. К теории температурных функций Грина
А. Е. Глауберман, В. В. Владимиров и И. В. Стасюк. Новая форма полярной
модели кристалла
Ш. М. Коган. О температурных квантовых функциях Грина
М. С. Лившиц. Промежуточные системы в квантовой электродинамике
М. В. Синельников. Электронная эмиссия с поверхности чистого молибдена
после сблечения электронами
И. Р. Юхновский. Свободная энергия систем заряженных частиц

ГЕОФИЗИКА

- П. А. Виноградов. Об аномалии электротеллурического поля в районе Уш-
каньих островов (оз. Байкал)

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

- П. И. Чинаев. Об условиях эквивалентной замены передаточной функции опе-
раторным $K(D)$ изображением

ХИМИЯ

- Л. Г. Берг и Л. А. Борисова. О природе соли Линка
Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт и З. Ф. Кузнецова. Деструктивное алкилиро-
вание бензола пропаном
Б. М. Михайлов, В. А. Вавер и Ю. Н. Бубнов. Борорганические соединения.
Реакция бортриалкилов с соединениями, содержащими подвижный
водород
И. С. Мустафин. О пределе чувствительности аналитических реактивов
Г. В. Ракова, А. А. Коротков и Ли Цзун-чан. Исследование сополимеризации
изопрена с пиперилом и диизопропенилом
Ю. А. Титов и А. И. Кузнецова. Электронная природа заместителей в диене и
диенофиле и структурная направленность диенового синтеза
Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина и Н. Д. Дмитриева. δ -лактоны 3-бромпироны-2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- А. С. Баберкин. Действие γ -излучения Co^{60} на кристаллогидраты азотнокис-
лых солей
И. В. Березин и Н. Ф. Казанская. Последовательность образования продук-
тов при жидкофазном окислении циклогексана в стальном сосуде
Я. П. Гохштейн. Общее уравнение осциллографической полярографии,
обратимые процессы при катодной и анодной поляризации
Н. В. Декартова и В. Н. Рожанский. Исследование влияния поверхностно-ак-
тивной среды на процессы деформации и разрушения методом внутрен-
него трения
И. Н. Захаров и О. А. Есин. Электропроводность и катодная поляризация хром-
содержащих шлаков
Г. М. Панченков и В. Я. Баранов. Кинетика термического крекинга углеводо-
родов
В. К. Потапов, В. Г. Васильев и Н. Н. Туницкий. Ионизация и диссоциация
молекул n -октана и n -нонана моноэнергетическими электронами
Г. П. Ставицкая, Ю. И. Смолин, Н. А. Торопов и Е. А. Порай-Кошиц. К вопросу
о кристаллизации гиллебрандита в гидротермальных условиях
Н. Д. Томашов и Н. И. Исаев. Устойчивость пассивного состояния механически
напряженного металла

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- М. Г. Журавлева, В. Н. Богословский и Г. И. Чуфаров. Влияние углекислых
солей калия и натрия на восстановление ферритов никеля и кобальта гра-
фитом

ГЕОЛОГИЯ

- Б. Е. Антыпко. О южной границе палеогенового моря на юге Западно-Сибир-
ской низменности
М. И. Варенцов и В. И. Дитмар. К формированию Тенгизской и Карагадинской
впадин
Г. П. Дубарь. О находке шамозитовых пород оолитового строения в Ленском
бассейне

МИНЕРАЛОГИЯ	Стр.
А. П. Бобриевич, Г. И. Смирнов и В. С. Соболев. Ксенолит эклогита с алмазами	637
А. И. Комков. О минералах серий эвксенит-поликраза и приорит-бломстран- дина	641
И. А. Островский, Г. П. Мишина и В. М. Повилайтис. РТ-проекция системы кремнезем — вода	645
ПЕТРОГРАФИЯ	
Н. В. Логвиненко. О характере изменений каменноугольных пород в юго-восточ- ном секторе Большого Донбасса	647
ГЕОХИМИЯ	
К. К. Вотивцев и Н. В. Верболова. О влиянии сгонно-нагонных явлений и внутренних волн на гидрохимический режим озера Байкал	650
ПОЧВОВЕДЕНИЕ	
К. Е. Гинзбург. О поглощении фосфора гидратами окисей железа и алю- миния и почвами	654
ГИСТОЛОГИЯ	
Г. Л. Брауде. О морфологических различиях цилиндрических мышечных во- локон в тонических и нетонических скелетных мышцах позвоночных и о морфологическом субстрате тонуса	659
ЭКОЛОГИЯ	
В. И. Владимиров и К. И. Семенов. Критический период в развитии личинок рыб	663
А. Д. Чинарина. Изменение окраски трески <i>Gadus morhua morhua</i> L. (одинач- ной и в стае) в зависимости от фона	667
МИКРОБИОЛОГИЯ	
И. В. Конова. Физико-химические показатели среды (рН, Eh, rH ₂) при раз- витии <i>Actinomyces griseus</i> и образовании им антибиотического вещества	671
БИОХИМИЯ	
Д. Домян. Влияние температуры на активность кислой и щелочной фосфатаз мозга позвоночных <i>in vitro</i>	675
В. Ф. Купревич, М. М. Голлербах, Е. Н. Моисеева, В. П. Савич и Т. А. Щер- бакова. Некоторые данные о биологической активности грунтов, почв и ли- шайников Восточной Антарктиды	678
МОРФОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ	
Г. П. Белостоков. О морфологической цикличности роста годовых побегов древесных растений.	682
ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ	
А. Ф. Калинин и Г. В. Удовенко. К вопросу о влиянии условий питания на содержание аминокислот в растениях	684
Ю. В. Ракитин и А. Д. Потапова. Влияние 2, 4-Д и хлор-ИФК на транспи- рацию и некоторые коллоидные свойства протоплазмы	688
ФИЗИОЛОГИЯ	
В. Г. Кассиль, А. М. Уголев и В. Н. Черниговский. Рецепция желудка и регу- ляция пищевого поведения у собак	692
З. Н. Шмидт. Изменение проницаемости гемато-энцефалического и гемато-оф- тальмического барьеров при понижении атмосферного давления	696
Л. С. Штерн, С. Я. Рапорт и М. М. Громаковская. Роль нервной системы в изменении проницаемости гисто-гематических барьеров при облучении	699
ЭМБРИОЛОГИЯ	
И. К. Сванидзе. Особенности развития зрительного нерва и сетчатки скали- стой ящерицы	703
	459

CONTENTS

MATHEMATICS

	Page
S. A. Helfer. On the maximum conformal radius of the fundamental region for the group of fractional linear transformations	46
V. P. Glushko. On potential type operators and certain imbedding theorems	46
D. F. Davidenko. On the use of nets in solving Dirichlet's axially symmetrical problem for Laplace's equation	47
R. L. Dobrushin. General statement of Shannon's main theorem in the information theory	47
M. A. Evgraphov. On theorems analogous to Fragnen-Lindelöf's theorem	47
D. P. Zhelobenko. The structure of the group ring of Lorenz's group	48
N. N. Kuznetsov and B. L. Rozhdestvenskii. The existence and uniqueness of the generalized solution to Cauchy problem for the inhomogeneous conservation law	48
G. F. Laptev. Invariant equipment of a surface in affine-connected space	48
V. I. Lebedev. The finite difference analogue of Neiman's problem	49
O. B. Lupanov. Asymptotic estimates of the number of graphs with n edges	49
V. B. Melamed. Evaluation of the index of the stationary point of a completely continuous vector field.	50
L. G. Nemtsova. Construction of nomograms for equations of the third nomographic order	50
A. J. Pressman and O. S. Berland. Asymptotic expressions for a certain class of functions.	50
V. P. Khavin. On a Golubev's problem	51
A. V. Straus. Characteristic functions of linear operators	51

MECHANICS

V. V. Kazakevich. Extremal control of inertial objects in the presence of perturbations	51
---	----

FLUID MECHANICS

V. N. Zhigulev. On magnetic off pressing flow of conducting medium	51
M. I. Kiselev. Computation of shock waves in magnetic hydrodynamics	51
N. N. Kochina. Exact solutions of equations of motion in magnetic hydrodynamics which are limiting to self-similar motions	51
G. A. Lubimov. The effect of an electromagnetic field on detonation	51

THEORY OF ELASTICITY

G. J. Popov. The flexure of a semiinfinite plate supported by a combined elastic foundation	51
---	----

PHYSICS

V. L. Bonch-Bruevich. On the theory of Green's temperature functions	51
A. E. Glaubergerman, V. V. Vladimirov and I. V. Stasiuk. A new form of polar crystal model	51
Sh. M. Kogan. Green's quantum temperature functions	51
M. S. Livshits. Intermediate systems in quantum electrodynamics	51
M. V. Sinel'nikov. Electron emission from the surface of pure molybdenum after bombardment by electrons	51
I. R. Iukhnovskii. The free energy of the systems of charged particles	51

GEOPHYSICS

P. A. Vinogradov. On the anomaly of electrotellurium field in the region of Ushkar islands of Lake Baikal	51
---	----

ELECTRICAL ENGINEERING

P. I. Chinaev. Conditions for an equivalent substitution of the transducing function with the $K(D)$ operator image	51
---	----

CHEMISTRY

L. G. Berg and L. A. Borisova. On the nature of Link's salt	51
B. A. Kazanskii, M. I. Rosengart and Z. F. Kuznetsova. The destructive alkylation of benzene by propane	51
B. M. Mikhailov, V. A. Vaver and Iu. N. Bubnov. Organoboron compounds. Reactions between boron trialkyls and compounds containing mobile hydrogen	51
I. S. Mustafin. Sensitivity limit of analytic reagents	51

	<i>Pages</i>
G. V. Rakova, A. A. Korotkov and Li Tsun-chan. A study of the copolymerization of isoprene with piperylene and diisopropenyl	582
Iu. A. Titov and A. I. Kuznetsova. Electronic nature of substituents in diene and dienophile and the structural trend of the diene synthesis	586
N. P. Shusherina, R. Ia. Levina and N. D. Dmitrieva. δ -lactones 3-bromopyrones-2	589

PHYSICAL CHEMISTRY

A. S. Baberkin. The effect of γ -radiation from Co^{60} on hydrated nitrate crystals	591	—
I. V. Berezin and N. F. Kazanskaia. The sequence of products formed on liquid-phase oxidation of cyclohexane in a steel container	594	
J. P. Gochstein. General equation of oscillographic polarography. Reversible processes on cathode and anode polarization	598	
N. V. Dekartova and V. N. Rozhanskii. The use of the internal friction method in studying the effects of surface-active medium on the deformation and failure of metals	602	
I. N. Zakharov and O. A. Esin. Electric conductivity and cathode polarization of chromium-containing slags.	605	
G. M. Panchenkov and B. J. Baranov. The kinetics of the thermal cracking of hydrocarbons	608	
V. K. Potapov, V. G. Vasiliev and N. N. Tunitzkii. Ionization and dissociation of <i>n</i> -octane and <i>n</i> -nonane molecules by monoenergetic electrons	612	—
G. P. Stavitzkaia, Iu. I. Smolin, N. A. Toropov and E. A. Porai-Koshitz. Crystallization of hillebrandite under hydrothermal conditions	616	
N. D. Tomashov and N. I. Isaev. The stability of the passive state of metals under stress	619	

CHEMICAL TECHNOLOGY

M. G. Zhuravleva, V. N. Bogoslovskii and G. I. Chufarov. The effect of potassium and sodium carbonates on the reduction of cobalt and nickel ferrites with graphite	623
---	-----

GEOLOGY

B. E. Antypko. On the southern boundary of the paleogene sea in the south of the West Siberian lowland	626
M. I. Varentzov and V. I. Ditmar. On the formation of the Tenghiz and Karaganda depression	630
G. P. Dubar. On a discovery of chamoisite rocks of oolitic structure in the Lena basin	634

MINERALOGY

A. P. Bobrievich, G. I. Smirnov and V. S. Sobolev. Eclogite xenolith with diamonds	637
A. I. Komkov. On minerals of the euxenite—polycrase and blomstrandine—priorite series	641
I. A. Ostrovskii, G. P. Mishina and V. M. Povilaitis. The PT projection of the silica-water system	645

PETROGRAPHY

N. V. Logvinenko. On the modification of coalmining layers in the south-east region of Bolshoi Donbas	647
---	-----

GEOCHEMISTRY

K. K. Votintzev and N. V. Verbolova. On the influence of internal waves and variations of the water level caused by the wind on the hydrochemical regime of Lake Baikal	650
---	-----

SOIL SCIENCE

K. E. Ginzburg. On the absorption of phosphorus by hydrate of ferric oxide, aluminum oxide and soil	654
---	-----

HISTOLOGY

G. L. Braude. On the morphological differences in cylindrical muscular fibres in tonic and nontonic skeletal muscles of vertebrates, and on the morphological substrate of tonicity	659
	461

ECOLOGY

Page

- V. I. Vladimirov and K. I. Semenov. A critical period in the development of fish larvae 66
- A. D. Chinarina. Color variation in *Gadus morhua morhua* L., both individual and in shoal, as dependent on the background 66

MICROBIOLOGY

- I. V. Konova. Physical-chemical medium indices (pH, Eh rH₂) in the process of development of *Actinomyces griseus* and production of antibiotic substance 67

BIOCHEMISTRY

- D. Doman. The effect of temperature on the activity of acid or alkaline phosphatase of the brain of vertebrates in vitro 67
- V. F. Kuprevich, M. M. Gollerbah, E. N. Moiseeva, V. P. Savich and T. A. Shcherbakova. Some data on the biological activity of grounds, soils and lichens of east Antarctica 67

PLANT MORPHOLOGY

- G. P. Belostokova. On the morphological cyclicity in the growth of annual sprouts of arboreal plants 68

PLANT PHYSIOLOGY

- A. F. Kalinkevich and G. V. Udovenko. A contribution to the problem as to the effect of nutrition conditions on the content of amino acids in plants 68
- Yu. V. Rakitin and A. D. Potapova. The effect of 2,4-D and Chlorine-IPC on the transpiration and certain colloidal properties of the protoplasm 68

PHYSIOLOGY

- V. G. Kassil', A. M. Ugolev and V. N. Chernigovskii. Gastric reception and control of food-behavior in the dog 69
- Z. N. Schmidt. Variation in the permeability of haematoencephalic and hemato-ophthalmic barrier, accompanying drop of atmospheric pressure 69
- L. S. Stern, S. J. Rapoport and M. M. Gromakovskaia. The role of the nervous system in the alteration of the permeability histo-hematic barriers produced by irradiation 69

EMBRYOLOGY

- I. K. Svanidze. Peculiar traits in the development of optical nerve and retina in *Lacerta saxicola* 70

С. А. ГЕЛЬФЕР

О МАКСИМУМЕ КОНФОРМНОГО РАДИУСА ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ГРУППЫ ДРОБНО-ЛИНЕЙНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 9 II 1959)

Пусть $\{T\}$ — собственно разрывная группа дробно-линейных преобразований T и $\{D\}$ — семейство односвязных областей D плоскости w , обладающих следующими свойствами: 1) область D не содержит точек, конгруэнтных по отношению к группе $\{T\}$; 2) область D не содержит данной системы конечных точек a_1, \dots, a_m и ∞ и точек, им конгруэнтных по отношению к группе $\{T\}$; 3) область D содержит фиксированную точку c_0 , отличную от неподвижных и циклических точек преобразований группы. Среди всех областей семейства $\{D\}$ определить область, которая имеет наибольший конформный радиус относительно точки c_0 .

Эта задача была поставлена в работе (1) и решена для двоякопериодических групп. В настоящей статье рассматриваются такие группы, для которых существуют простые автоморфные функции.

Обозначим через $S_a(T)$ класс функций

$$w = f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n z^n, \quad (1)$$

регулярных в круге $|z| < 1$ и однолистно отображающих его на области семейства $\{D\}$. Поставленная задача сводится к определению максимума $|f'(0)|$ в классе $S_a(T)$.

Теорема. Если функция $f(z) \in S_a(T)$ дает максимум функционалу $|f'(0)|$, то она отображает круг $|z| < 1$ на область D , обладающую следующими свойствами:

1°. Область D , содержащая точку c_0 , — односвязная фундаментальная область S_0 группы $\{T\}$ с разрезами. Граница ее состоит из конечного числа аналитических дуг, попарно конгруэнтных по отношению к группе $\{T\}$, и из кусочно-аналитических разрезов, идущих от границы S_0 и оканчивающихся в точках a_1, \dots, a_m или им конгруэнтных.

2°. Каждой паре конгруэнтных дуг границы S_0 и простым дугам разрезов соответствуют на окружности $|z| = 1$ при отображении $w = f(z)$ две дуги одинаковой длины.

3°. Область D единственна для данной группы.

Доказательство. Сначала выведем вариационную формулу для функций класса $S_a(T)$. Рассмотрим функцию

$$w^* = \Phi(w, |h|) = w + h [q(w) - q(c_0)] \frac{1}{p'(w)} \prod_{i=1}^{m+s} \frac{p(w) - p(a_i)}{p(w) - b_i} + O(|h|^2), \quad (2)$$

где $p(w)$ — простая однозначная автоморфная функция, принадлежащая группе $\{T\}$, имеющая в фундаментальной области v полюсов; a_i при $i = 1, \dots, m+s$ — корни уравнения $p'(w) = 0$, лежащие в некоторой фундаментальной области группы; b_i ($i = 1, \dots, m+s$) — произвольные постоянные; $q(w)$ — простая однозначная автоморфная функция

группы $\{T\}$, не имеющая в фундаментальной области никаких особенностей, кроме μ простых полюсов в произвольных точках m_k ($k = \nu(m+s)+1, \dots, \nu(m+s)+\mu$), отличных от корней ω_k ($k = 1, \dots, \nu(m+s)$) уравнений $p(\omega) = b_i$ ($i = 1, \dots, m+s$); h — произвольное комплексное число.

Как и в $(^2)$, показывается, что если $f(z) \in S_a(T)$ и образ круга $|z| < 1$ при отображении $\omega = f(z)$ покрывает все точки ω_k ($k = 1, \dots, \nu(m+s)+\mu$), то функция $F(z, |h|) = \Phi(f(z), |h|)$ при достаточно малом $|h|$ будет регулярна и однолистка в некотором кольце $r < |z| < 1$.

Применяя теорему Г. М. Голузина $(^3)$, стр. 125), получаем функции

$$f^*(z) = f(z) + h[q(f(z)) - q(c_0)] \frac{1}{p'(f(z))} \prod_{i=1}^{m+s} \frac{p(f(z)) - p(q_i)}{p(f(z)) - b_i} - \\ - hzf'(z) \sum_{k=1}^{\nu(m+s)+\mu} \frac{\beta_k}{z - z_k} + \bar{h}z^2 f'(z) \sum_{k=1}^{\nu(m+s)+\mu} \frac{\bar{\beta}_k}{1 - \bar{z}_k z} + O(|h|^2), \quad (1)$$

где

$$\beta_k = \begin{cases} \frac{\alpha_k}{k f'^2(z_k) p'(f(z_k))} \prod_{i=1}^{m+s} \frac{p(f(z_k)) - p(a_i)}{p(f(z_k)) - b_i}, & \alpha_k = - \lim_{\omega \rightarrow \omega_k} \frac{q^2(\omega)}{q'(\omega)}, \quad \omega_k = f(z_k) \\ & \text{для } k = \nu(m+s)+1, \dots, \nu(m+s)+\mu; \\ \frac{q(f(z_k)) - q(c_0)}{z_k f'^2(z_k) p'^2(z_k)} \frac{\prod_{i=1}^{m+s} [p(f(z_k)) - p(a_i)]}{\prod_{i=1}^{m+s} [p(f(z_k)) - b_i]} & \text{для } k = 1, \dots, \nu(m+s), \\ & |z_k| < 1 \end{cases} \\ (p(f(z_k)) \neq b_i).$$

Как и в $(^2)$, показывается, что функция $f^*(z) \in S_a(T)$.

Пусть, далее, $\omega = f(z)$ — одна из экстремальных функций и D — соответствующая экстремальная область. Из принципа Линделёфа следует, что D представляет собой некоторую односвязную фундаментальную область S_0 группы $\{T\}$, содержащую точку c_0 , с разрезами, идущими от точек a_1, \dots, a_m , или конгруэнтных к границе S_0 . Применяя к функции $f(z)$ вариационную формулу (3) и учитывая произвольность $\arg t$, получаем из условия экстремальности $f(z)$ равенство

$$\frac{q'(c_0)}{p'(c_0)} \prod_{i=1}^{m+s} \frac{p(c_0) - p(a_i)}{p(c_0) - b_i} + \sum_{k=1}^{\nu(m+s)+\mu} \frac{\beta_k}{z_k} = 0. \quad (5)$$

Фиксируем $z_1, \dots, z_{\nu(m+s)+\mu-1}$, а $z_{\nu(m+s)+\mu}$ считаем переменной z .

Полагая $q(f(z_k)) = Q_k(\omega)$, $q(c_0) = Q_0(\omega)$, $q'(c_0) = P(\omega)$, $\alpha_k = \alpha_k(\omega)$ и замечая, что между автоморфными функциями $p(\omega)$ и $q(\omega)$ существует алгебраическое соотношение $\Phi(p, q) = 0$, получаем для экстремальной функции $\omega = f(z)$ дифференциальное уравнение

$$\frac{2}{z^2 \omega'^2(z)} \frac{1}{p'^2(\omega)} = \left\{ A_0 P(\omega) + \sum_{k=1}^{\nu(m+s)} A_k [Q_k(\omega) - Q_0(\omega)] + \right. \\ \left. + \sum_{k=\nu(m+s)+1}^{\nu(m+s)+\mu-1} B_k \alpha_k(\omega) \right\} \frac{-\Phi'_p}{\Phi'_q q^2(\omega)} \prod_{i=1}^{m+s} \frac{p(\omega) - b_i}{p(\omega) - p(a_i)}. \quad (6)$$

Утверждения 1^о и 2^о теоремы вытекают из уравнения (6), так как правая часть его представляет собой однозначную автоморфную функцию по отношению к группе $\{T\}$, имеющую во всякой фундаментальной области лишь конечное число полюсов. Утверждение 3^о получается незначительным изменением доказательства теоремы единственности М. А. Лаврентьева (4), теорема 4). Теорема доказана.

Опираясь на эту теорему, можно в частных случаях находить экстремальные области догадкой. В дальнейшем, наряду с классом $S_a(T)$, будем рассматривать подкласс $S(T)$ функций вида (1), отображающих $|z| < 1$ на области $\{D\}$, обладающие свойствами 1^о и 3^о.

1. $\{T\}$ — модулярная группа. Группа состоит из преобразований $w = \frac{aw+b}{cw+d}$, $ad-bc=1$, где a, b, c, d — действительные целые числа. Это фуксова группа 1-го рода. Одной из фундаментальных областей является часть R_0 верхней полуплоскости, заключенная между перпендикулярами к действительной оси в точках $-1/2$ и $1/2$ и внешняя по отношению к единичной окружности.

Полагаем $p(w) = J(w)$, $q(w) = \frac{1}{J(w) - J(w_{m+3})}$, где $J(w)$ — модулярная функция. $J(w)$ — простая автоморфная функция (см. (5), стр. 163). Интегрируя соответствующее уравнение (6), получаем аналитическое выражение для функции $z = \varphi(w)$, обратной к экстремальной:

$$\ln \varphi(w) = \int \sqrt{\frac{P_{m+1}(p)}{(p-p_0)^2 p(p-1)(p-p_1) \dots (p-p_m)}} dp + \text{const}, \quad p = J(w),$$

где $P_{m+1}(p)$ — многочлен степени $m+1$; $p_0 = J(c_0)$, $p_i = J(a_i)$ ($i = 1, \dots, m$). Пусть $m = 2$; c_0, a_1, a_2 — чисто мнимые и такие, что $1 < |a_1| < |c_0| < |a_2|$; по теореме, для функций $f(z) \in S_a(T)$ находим точную оценку

$$|f'(0)| \leq \frac{4 |J(c_0) - J(a_1)| |J(c_0) - J(a_2)|}{|J'(c_0)| |J(a_2) - J(a_1)|}.$$

В частности, если $f(z) \in S(T)$, то $|f'(0)| \leq \frac{4J(c_0)}{|J'(c_0)|}$.

2. $\{T\}$ — подгруппа модулярной группы. Группа состоит из преобразований модулярной группы, в которых b и c делятся на 2. Одной из фундаментальных областей является часть R_0 верхней полуплоскости, заключенная между перпендикулярами к действительной оси в точках -1 и 1 и внешняя по отношению к окружностям $|w \pm 1/2| = 1/2$.

Полагая $p(w) = \lambda(w)$, $q(w) = \frac{1}{\lambda(w) - \lambda(w_{m+1})}$, где $\lambda(w)$ — модулярная функция, как и выше, найдем

$$\ln \varphi(w) = \int \sqrt{\frac{P_{m-1}(p)}{(p-p_0)^2 (p-p_1) \dots (p-p_m)}} dp + \text{const}, \quad p = \lambda(w),$$

где $p_0 = \lambda(c_0)$, $p_i = \lambda(a_i)$ ($i = 1, \dots, m$); $P_{m-1}(p)$ — многочлен степени $m-1$. В частности, для $m = 1$; c_0, a_1 чисто мнимых и $|a_1| < |c_0|$ по теореме находим для функций $f(z) \in S_a(T)$ точную оценку

$$|f'(0)| \leq \frac{4 [\lambda(a_1) - \lambda(c_0)] \lambda(c_0)}{|\lambda'(c_0)| \lambda(a_1)}.$$

Две указанные выше формулы для $\ln \varphi(w)$ могут быть получены из формулы М. А. Лаврентьева ((4), стр. 186).

3. Рассмотрим примеры групп, для которых единичная окружность является главной окружностью, именно группы, фундаментальные области которых служат изображением замкнутых римано-

вых поверхностей конечного жанра $g \geq 2$. За функцию $p(w)$ берем простую автоморфную функцию, отображающую $|w| < 1$ на универсальную поверхность наложения K римановой поверхности R . Функцию $q(w)$ строим в виде ⁽⁶⁾

$$q(z) = \sum_{l=v(m+s)+1}^{v(m+s)+g+1} a_l^* \tau(p(w); p_l),$$

где $\tau(p; p_l)$ — нормированный элементарный абелев интеграл 2-го рода принадлежащий R , с полюсом в произвольной точке $p_l \in R$; a_l^* — постоянные. Интегрируя соответствующее уравнение (6), получаем аналитическое выражение для функции $z = \varphi(w)$, обратной к экстремальной:

$$\ln \varphi(w) = \int [C_0 + A_0 t^2(p; p_0) + \sum_{i=1}^m B_i \tau(p; p^{(i)}) + \\ + \sum_{k=m+1}^{m+s} \sum_{i=1}^{2r_k-1} C_k^i \tau^i(p; p_k) dp]^{1/2} + \text{const},$$

где $t^2(p; p_0)$, $\tau(p; p^{(i)})$, $\tau^i(p; p_k)$ — нормированные элементарные абелевы интегралы 2-го рода, принадлежащие R ; $r_k - 1$ — порядок точки разветвления p_k ($k = m+1, \dots, m+s$) [поверхности R ; C_0, A_0, B_i, C_k^i — постоянные $p_0 = p(c_0)$, $p^{(i)} = p(a_i)$.

Эта формула представляет собой обобщение формулы М. А. Лаврентьева ⁽⁴⁾, стр. 186) на класс $S_d(T)$.

Одной из фундаментальных областей, содержащих точку $w = 0$, является часть R_0 круга $|w| < 1$, внешняя по отношению ко всем изометрическим окружностям преобразований группы. Стороны R_0 образованы дугами окружностей, ортогональных главной окружности, причем попарно конгруентные стороны имеют одинаковую длину. Для частного случая, когда R_0 есть правильный n -угольник, вершины которого лежат на окружности $|w| = \rho < 1$, $c_0 = 0$, для $f(z) \in S(T)$ получаем точную оценку

$$|f'(0)| \leq \left[\rho \int_0^1 \tau^{\frac{q-1}{2} + \frac{1}{n}} (1-\tau)^{-\frac{q+1}{2}} d\tau \right] : \left[\int_0^1 \tau^{\frac{q-1}{2} - \frac{1}{n}} (1-\tau)^{-\frac{q+1}{2}} d\tau \right],$$

где πq ($0 \leq q \leq 2$) — внутренние углы многоугольника R_0 .

Горьковский инженерно-строительный институт
им. В. П. Чкалова

Поступило
2 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. А. Гельфер, Матем. сборн., 44 (86), 2, 213 (1958); ДАН, 114, № 2, 241 (1957).
² С. А. Гельфер, ДАН, 98, № 6, 885 (1954). ³ Г. М. Голузин, Геометрическая теория функций комплексного переменного, М.—Л., 1952. ⁴ М. А. Лаврентьев, Тр. Физ.-матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 5, 159 (1934). ⁵ Л. Форт, Автоморфные функции, М.—Л., 1936. ⁶ С. А. Гельфер, ДАН, 106, № 955 (1956).

В. П. ГЛУШКО

ОБ ОПЕРАТОРАХ ТИПА ПОТЕНЦИАЛА И НЕКОТОРЫХ ТЕОРЕМАХ ВЛОЖЕНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 16 II 1959)

Мы будем рассматривать функции, определенные в некоторой области Ω n -мерного евклидова пространства R_n . Через Ω_s обозначим пересечение Ω подпространством s измерений R_s : $x_{s+1} = x_{s+2} = \dots = x_n = 0$.

1. Обозначим через $L_{p,k}(M)$ совокупность функций $\varphi(Q)$, для которых

$$\|\varphi\|_{L_{p,k}(M)}^p = \int_{\Omega} |\varphi(Q)|^p r^{-kp}(M, Q) dQ < \infty,$$

где M — фиксированная точка R_n ; Q — переменная точка области Ω ; $-\frac{n}{p'} < k < \frac{n}{p}$ ($\frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = 1$). Через $r(M, Q)$ мы обозначим расстояние между точками M и Q в R_n .

Наряду с $L_{p,k}(M)$ мы будем рассматривать пространства функций $L_{p,k}^s(M)$, для которых

$$\|\varphi\|_{L_{p,k}^s(M)}^p = \int_{\Omega_s} |\varphi(Q)|^p r^{-kp}(M, Q) dQ < \infty,$$

причем $M \in R_n$ и $-\frac{n}{p'} < k < \frac{s}{p}$.

Для $n=1$ такого рода пространства рассматривали еще Харди и Литтлвуд (1).

Нас будут интересовать свойства операторов типа потенциала

$$A_\lambda \varphi(P) = \int_{\Omega} \varphi(Q) r^{-\lambda}(P, Q) dQ$$

указанных выше пространствах функций.

Имеет место следующая лемма, обобщающая неравенство Харди — Литтлвуда (1). (см. также (2), стр. 359).

Лемма 1. Если $p > 1$; $q \geq p$; $s \leq n$; $-\frac{n}{p'} < k < h < \frac{s}{q}$, то имеет место неравенство

$$I_1 = \int_{\Omega_s} \left\{ \int_{\Omega} \frac{\varphi(Q)}{[r(P, Q)]^{n/p_1 + s/q - h + k} [r(P, M)]^h [r(Q, M)]^{-k}} dQ \right\}^q dP \leq K_1 \|\varphi\|_{L_d}. \quad (1)$$

Последняя K_1 не зависит от φ , M и Ω .

Доказательство проводится известным методом «трех множителей» см., например, (3), стр. 50). Применяя неравенство Гельдера с показателями $\frac{1}{q}$, $\frac{1}{p} - \frac{1}{q}$, $\frac{1}{p'}$, оценим внутренний интеграл в I_1 . После этого доказательство неравенства (1) сводится к доказательству равномерной

по P и M ограниченности интеграла

$$I' = \int_{\Omega} \frac{[r(P, M)]^{n\nu' - hp'\nu}}{[r(P, Q)]^{n - (h-k)p'\nu} [r(Q, M)]^{n\nu' - kp'\nu}} dQ$$

и равномерной по Q и M ограниченности интеграла

$$I'' = \int_{\Omega_s} \frac{[r(Q, M)]^{sv + kqv'}}{[r(P, Q)]^{s - (h-k)qv'} [r(P, M)]^{sv + hqv'}} dP.$$

Здесь $\mu = qn + p's$; $\nu = qn\mu^{-1}$; $\nu' = p's\mu^{-1}$ ($\nu + \nu' = 1$). Оценки интегралов аналогичных I' и I'' , имеются в работе (1) для $n = 1$ и в работе (4) для $s = n$.

С помощью неравенства (1) легко может быть доказана следующая теорема

Теорема 1. Если $p > 1$; $s \leq n$; $-\frac{n}{p'} < k < \frac{s}{p}$, то оператор A_λ при $\frac{n}{p'} + k < \lambda < \frac{n}{p'} + \frac{s}{p}$ действует из пространства $L_{p, k(M)}$ в $L_{q, h(M)}^s$, где h — любое число, удовлетворяющее неравенствам $k < h \leq k + \frac{n}{p'} + \frac{s}{p} - \lambda$, и

$$q = \frac{sp}{n - (n - \lambda - h + k)p}. \quad (2)$$

При этом

$$\|A_\lambda \varphi\|_{L_{q, h(M)}^s} \leq K_1 \|\varphi\|_{L_{p, k(M)}}, \quad (3)$$

где K_1 — постоянная из неравенства (1)*.

Замечание 1. Рассмотрим подробнее случай, когда Ω — ограниченная область и $k = 0$.

Из теорем С. Л. Соболева и В. П. Ильина следует, что оператор A_λ есть ограниченный оператор, действующий из \dot{L}_p в $L_{q^*}^s$, где $q^* = \frac{sp}{n - (n - \lambda)p}$. Отсюда вытекает, что оператор A_λ есть ограниченный оператор из $L_{p, k(M)}$ в $L_{q, h(M)}^s$ ($h > 0$) для $q < \frac{sp}{n - (n - \lambda - h)p}$.

Таким образом, теорема 1 в рассматриваемом случае дополняет результаты С. Л. Соболева и В. П. Ильина.

Замечание 2. Теорема 1 доказана нами только для $h > k$. При $h = k$ мы можем на основании этой теоремы утверждать, что если область Ω ограничена, то оператор A_λ ($\frac{n}{p'} + k < \lambda < \frac{n}{p'} + \frac{s}{p}$) действует из $L_{p, k(M)}$ в $L_{q, k(M)}^s$, где $q < \frac{sp}{n - (n - \lambda)p}$.

2. Рассмотрим пространство $L_{p, k}$ всех функций, принадлежащих пространствам $L_{p, k(M)}$ при почти всех $M \in \Omega$, для которых

$$\|\varphi\|_{L_{p, k}} = \text{vrai} \sup_{M \in \Omega} \|\varphi\|_{L_{p, k(M)}} < \infty.$$

Аналогично п. 1, мы будем обозначать через $L_{p, k}^s$ построенные указанным способом множества функций на подпространстве s измерений ($s < n$). Так как постоянная K_1 неравенства (3) не зависит от точки M , то теорема 1 может быть немедленно перенесена на пространства $L_{p, k}$.

Теорема 1'. В условиях теоремы 1 оператор A_λ действует из пространства $L_{p, k}$ в $L_{q, h}^s$ и ограничен.

* Для $k = h = 0$ эта теорема доказана С. Л. Соболевым (5) и В. П. Ильиным при $s \neq n$. Для $n = 1$ эта теорема доказана Харди и Литтлвудом (1).

3. Лемма 2. Если $p > 1$; $p < q$; $0 < kp < hq < s \leq n$, то справедливо неравенство

$$I_2 = \int_{\Omega_s} \left\{ \int_{\Omega} \frac{\varphi(Q)}{[r(P, Q)]^{\frac{n}{p_1} + \frac{s}{q} - h + k}} dQ \right\}^q dP \leq \leq K_2 \text{vrai} \sup_{P \in \Omega_s} \left\{ \int_{\Omega} \frac{|\varphi(Q)|^p}{r^{kp}(P, Q)} dQ \right\}^{\frac{q}{p} - 1} \left\{ \int_{\Omega} \frac{|\varphi(Q)|^p}{r^{kp}(M, Q)} dQ \right\}, \quad (4)$$

где K_2 — постоянная, не зависящая от φ , M и Ω .

С помощью неравенства (4) легко доказывается следующая теорема, усиливающая теорему 1'.

Теорема 2. Пусть $p > 1$; $s \leq n$; $0 < k < \frac{s}{p}$.

Если $\frac{n}{p'} + k < \lambda < \frac{n}{p'} + \frac{s}{p}$, то оператор A_λ действует из пространства $L_{p,k}$ в пространство $L_{q,h}^s$ и ограничен, причем h — любое число, удовлетворяющее неравенствам $k[n - (n - \lambda + k)p][s - kp]^{-1} < h \leq k$, и q определяется равенством (2).

Если же $\lambda = \frac{n}{p'} + k$ и область Ω ограничена, то оператор A_λ действует из $L_{p,k}$ в $L_{q,h}^s$ и ограничен при любых $h > 0$ и $p \leq q < \frac{s}{h}$ *.

Для полноты изложения заметим, что обычным методом (см., например, (3), стр. 49) легко можно доказать, что в случае, когда область Ω ограничена и $0 < \lambda < \frac{n}{p'} + k$, оператор A_λ действует из $L_{p,k}$ в пространство непрерывных функций C и ограничен.

4. Совокупность всех суммируемых в Ω функций, l -е обобщенные производные которых принадлежат $L_{p,k(M)}(L_{p,k})$, обозначим $W_{p,k(M)}^{(l)}(W_{p,k}^{(l)})$. Пространства $W_{p,k}^{(l)}$, по-видимому, впервые рассматривались Л. Ниренбергом (6). Он получил некоторые теоремы вложения для этих пространств. С помощью теорем 1, 1' и 2 можно доказать ряд теорем вложения для пространств $W_{p,k(M)}^{(l)}$ и $W_{p,k}^{(l)}$, которые частично опубликованы в (7). Здесь мы приведем теорему вложения для специальных классов функций в неограниченных областях.

Пусть Ω — неограниченная область с границей S (граница может уходить в бесконечность). Мы предположим, что любая точка $\Omega + S$ достигается конусом с углом раствора ψ , целиком лежащим в Ω (за исключением, может быть, вершины конуса).

Через $\overset{0}{W}_{p,k(M)}^{(l)}$ и $\overset{0}{W}_{p,k}^{(l)}$ мы обозначим пространства функций, полученные замыканием в нормах $W_{p,k(M)}^{(l)}$ и $W_{p,k}^{(l)}$ соответственно множества l раз непрерывно дифференцируемых в Ω функций $\varphi(P)$, обращающихся в нуль вне некоторого шара T_φ . Легко показать, что для такого рода функций справедлива оценка

$$|\varphi(P)| \leq C(l, \psi) \int_{\Omega} |D^l \varphi(Q)| r^{l-n}(P, Q) dQ, \quad (5)$$

где

$$|D^l \varphi(Q)|^2 = \sum \left(\frac{\partial^l \varphi}{\partial x_1^{\alpha_1} \partial x_2^{\alpha_2} \dots \partial x_n^{\alpha_n}} \right)^2, \quad \sum \alpha_i = l, \quad Q = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}.$$

* После межвузовского совещания по функциональному анализу в г. Одессе в 1958 г. автору стало известно, что результаты, близкие к теореме 2, были получены независимо Х. Л. Смолицким.

Из (5) с помощью теорем 1, 1' и 2 получаем следующую теорему.

Теорема 3. Пусть $p > 1$, $s \leq n$ и t удовлетворяет неравенству $l + k - \frac{n}{p} < t < l - \frac{n-s}{p}$.

Если $-\frac{n}{p'} < k < \frac{s}{p}$ и $\varphi \in \overset{0}{W}_{p,k(M)}^{(l)} (\overset{0}{W}_{p,k}^{(l)})$, то производные порядка t функции φ принадлежат $L_{q,h}^s (L_{q,h}^s)$, причем

$$q = \frac{sp}{n - (l + k - t - h)p}, \quad (6)$$

h удовлетворяет условиям $k < h \leq l + k - t - \frac{n-s}{p}$.

Если же $0 < k < \frac{s}{p}$ и $\varphi \in \overset{0}{W}_{p,k}^{(l)}$, то производные φ порядка t принадлежат, кроме того, $L_{q,h}^s$, где h удовлетворяет условиям $k \frac{n - (l - t + k)p}{s - kp} < h \leq k$ и q определяется равенством (6).

В заключение автор выражает благодарность С. Г. Крейну за руководство работой.

Поступило
12 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Hardy, J. E. Littlewood, Math. Zs., 27, 565 (1928). ² Г. Харди, Дж. Е. Литтлвуд, Г. Полиа, Неравенства, ИЛ, 1948.
³ С. П. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. ⁴ В. П. Ильин, Усп. матем. наук, 11, 4 (70), 131 (1956).
⁵ С. Л. Соболев, Матем. сборн., 4 (46), 3 (1938). ⁶ L. Nirenberg, Comm. on Pure and Appl. Math., 9, 509 (1956). ⁷ В. П. Глушко, С. Г. Крейн, ДАН, 122, № 6 (1958).

МАТЕМАТИКА

Д. Ф. ДАВИДЕНКО

К ВОПРОСУ О РЕШЕНИИ МЕТОДОМ СЕТОК ОСЕСИММЕТРИЧЕСКОЙ
ЗАДАЧИ ДИРИХЛЕ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ЛАПЛАСА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 11 II 1959)

В заметке ⁽¹⁾ мы предложили метод построения разностных уравнений для решения методом сеток осесимметрической задачи Дирихле для уравнения Лапласа

$$\frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0, \quad (1)$$

где r — радиальная координата; z — координата, направленная вдоль оси симметрии. Там же были получены 9-точечные конечноразностные соотношения для случая квадратной сетки с шагом h , остаточные члены которых имеют порядки: для узлов, не лежащих на оси симметрии, h^8 , для узлов оси h^6 . При этом некоторые коэффициенты этих уравнений для $r_0 = h$ и $r_0 = 2h$ принимают отрицательные значения.

Однако оказалось возможным построить тем же методом 9-точечное конечноразностное соотношение с положительными для всех $r_0 \geq h$ коэффициентами и остаточным членом порядка h^8 . Это и является целью настоящей заметки.

1°. Напомним, что при определении в ⁽¹⁾ коэффициентов 9-точечного конечноразностного уравнения для произвольного внутреннего узла сетки с координатами (r_0, z_0) , $r_0 \neq 0$, нам приходилось решать следующую систему линейных уравнений относительно неизвестных b_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$):

$$b_1 + b_2 + 2b_3 + 2b_4 + 2b_5 = -b_0,$$

$$b_1 \Phi_{2n}(r_0 + h, z_0) + b_2 \Phi_{2n}(r_0 - h, z_0) + 2b_3 \Phi_{2n}(r_0 + h, z_0 + h) + 2b_4 \Phi_{2n}(r_0, z_0 + h) + 2b_5 \Phi_{2n}(r_0 - h, z_0 + h) = 0 \quad (n = 1, 2, 3, 4). \quad (2)$$

Здесь функции $\Phi_{2n}(r, z)$ ($n = 1, 2, \dots$) имеют вид

$$\Phi_{2n}(r, z) = (-1)^n \sum_{v=0}^n \frac{r_0^{n-2v} v! 2^{2v-n}}{(2v)! (n-v)!} P_{2v}^*(r, z - z_0),$$

где

$$P_{2v}^*(r, z) = (\sqrt{r^2 + z^2})^{2v} P_{2v} \left(\frac{z}{\sqrt{r^2 + z^2}} \right),$$

$P_{2v}(x)$ — полиномы Лежандра.

Ограничиваясь в системе (2) первыми четырьмя уравнениями и оставляя при ее решении произвольными b_0 и b_5 , находим для b_i ($i = 1, 2, 3, 4$) выражения

$$b_i = \omega(\xi) [b_0 \omega_{1i}(\xi) + b_5 \omega_{2i}(\xi)] \quad (i = 1, 2, 3, 4),$$

где $\omega(\xi)$, $\omega_{1i}(\xi)$ и $\omega_{2i}(\xi)$ — некоторые функции $\xi = h/r_0$, явный вид которых мы здесь не приводим.

Соотношение (5) из (1) в этом случае перепишется в виде

$$b_0 u(r_0, z_0) + b_1 u(r_0 + h, z_0) + b_2 u(r_0 - h, z_0) + \\ + b_3 [u(r_0 + h, z_0 + h) + u(r_0 + h, z_0 - h)] + b_4 [u(r_0, z_0 + h) + \\ + u(r_0, z_0 - h)] + b_5 [u(r_0 - h, z_0 + h) + u(r_0 - h, z_0 - h)] = R_{01}, \quad (3)$$

где

$$R_{01} = \sum_{n=4}^{\infty} a_{n0} \{b_0 L_{1n} + b_5 [L_{2n} + 2\Phi_{2n}(r_0 - h, z_0 + h)]\},$$

$$L_{jn} = \omega [\omega_{j1} \Phi_{2n}(r_0 + h, z_0) + \omega_{j2} \Phi_{2n}(r_0 - h, z_0) + 2\omega_{j3} \Phi_{2n}(r_0 + h, z_0 + h) + \\ + 2\omega_{j4} \Phi_{2n}(r_0, z_0 + h)] \quad (j = 1, 2).$$

Выберем теперь b_0 и b_5 таким образом, чтобы остаточный член R_{01} формуле (3) был порядка h^8 . Положим

$$b_0 = 1 + \frac{3}{8} \xi^2 - \frac{26219}{135000} \xi^4,$$

$$b_5 = -\frac{1}{20} + \frac{1}{40} \xi - \frac{67}{4000} \xi^2 + \frac{281}{24000} \xi^3 + \frac{2933}{270000} \xi^4 - \frac{5863}{2160000} \xi^5.$$

Тогда имеем окончательно следующее конечноразностное соотношение

$$u(r_0, z_0) = b'_1 u(r_0 + h, z_0) + b'_2 u(r_0 - h, z_0) + \\ + b'_3 [u(r_0 + h, z_0 + h) + u(r_0 + h, z_0 - h)] + b'_4 [u(r_0, z_0 + h) + \\ + u(r_0, z_0 - h)] + b'_5 [u(r_0 - h, z_0 + h) + u(r_0 - h, z_0 - h)] + R'_{01}, \quad (4)$$

где

$$b'_1 = \rho(\xi) \left[\sigma_1(\xi) + \frac{1}{2} \xi \sigma_2(\xi) \right],$$

$$b'_2 = \rho(\xi) \left[\sigma_1(\xi) - \frac{1}{2} \xi \sigma_2(\xi) \right], \quad (5)$$

$$b'_3 = \frac{1}{4} \rho(\xi) \left[\sigma_3(\xi) + \frac{1}{2} \xi \sigma_4(\xi) \right],$$

$$b'_4 = \rho(\xi) \sigma_5(\xi),$$

$$b'_5 = \frac{1}{4} \rho(\xi) \left[\sigma_3(\xi) - \frac{1}{2} \xi \sigma_4(\xi) \right];$$

$$\rho(\xi) = \frac{1}{5\sigma_0(\xi)}, \quad \xi = \frac{h}{r_0}, \quad r_0 \geq h,$$

$$\sigma_0(\xi) = 1 + \frac{3}{8} \xi^2 - \frac{26219}{135000} \xi^4, \quad \sigma_1(\xi) = 1 + \frac{129}{400} \xi^2 - \frac{6427}{27000} \xi^4,$$

$$\sigma_2(\xi) = 1 + \frac{607}{1200} \xi^2 - \frac{10157}{108000} \xi^4, \quad \sigma_3(\xi) = 1 + \frac{67}{200} \xi^2 - \frac{2933}{13500} \xi^4, \quad (6)$$

$$\sigma_4(\xi) = 1 + \frac{281}{600} \xi^2 - \frac{5863}{54000} \xi^4, \quad \sigma_5(\xi) = 1 + \frac{179}{400} \xi^2 - \frac{7499}{54000} \xi^4,$$

$$|R'_{01}| \leq C_1 h^8 M_8 + O(h^{10}).$$

Здесь C_1 — вполне определенная постоянная, не зависящая от шага сетки h и u ; M_8 — наибольшее значение абсолютных величин частных производных восьмого порядка от u в рассматриваемой области.

Очевидно, что $b'_i > 0$ ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) для всех $r_0 \geq h$.

Отбрасывая в только что выведенном соотношении (4) и в соотношении (9) работы (1) остаточные члены R'_{01} и $R^{(8)}_{10}$ соответственно, получим сле

дующие уравнения в конечных разностях:

$$\begin{aligned} u(r_0, z_0) &= b'_1 u(r_0 + h, z_0) + b'_2 u(r_0 - h, z_0) + b'_3 [u(r_0 + h, z_0 + h) + \\ &+ u(r_0 + h, z_0 - h)] + b'_4 [u(r_0, z_0 + h) + u(r_0, z_0 - h)] + \quad (7) \\ &+ b'_5 [u(r_0 - h, z_0 + h) + u(r_0 - h, z_0 - h)], \quad r_0 \geq h; \\ u(0, z_0) &= \frac{17}{29} u(h, z_0) + \frac{5}{58} [u(0, z_0 + h) + u(0, z_0 - h)] + \\ &+ \frac{7}{58} [u(h, z_0 + h) + u(h, z_0 - h)], \quad r_0 = 0, \end{aligned}$$

используя которыми, можно при заданных значениях u в граничных узлах области определить приближенные значения u во всех внутренних узлах.

2°. Если определить b_i ($i = 1, 2, 3$) из первых трех уравнений системы (2) через b_0 , b_4 и b_5 и выбрать затем последние из условия, чтобы в формуле (3), записанной для этого случая, остаточный член был порядка h^6 , то получим следующее конечноразностное соотношение:

$$\begin{aligned} u(r_0, z_0) &= b'_1 u(r_0 + h, z_0) + b'_2 u(r_0 - h, z_0) + \\ &+ b'_3 [u(r_0 + h, z_0 + h) + u(r_0 + h, z_0 - h)] + \\ &+ b'_4 [u(r_0, z_0 + h) + u(r_0, z_0 - h)] + b'_5 [u(r_0 - h, z_0 + h) + \\ &+ u(r_0 - h, z_0 - h)] + R_{20}, \quad r_0 \geq h, \end{aligned}$$

в котором b'_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5$) имеют вид (5), а $\sigma_i(\xi)$ определяются по следующим, более простым, чем (6), формулам:

$$\begin{aligned} \sigma_0(\xi) &= 1 + \frac{3}{8} \xi^2, & \sigma_1(\xi) &= 1 + \frac{129}{400} \xi^2, & \sigma_2(\xi) &= 1 + \frac{73}{160} \xi^2, \\ \sigma_3(\xi) &= 1 + \frac{67}{200} \xi^2, & \sigma_4(\xi) &= 1 + \frac{227}{400} \xi^2, & \sigma_5(\xi) &= 1 + \frac{179}{400} \xi^2. \end{aligned}$$

При этом

$$|R_{20}| \leq C_2 h^6 M_6 + O(h^8),$$

где C_2 — вполне определенная постоянная, не зависящая от шага сетки h и u ; M_6 — наибольшее значение абсолютных величин частных производных шестого порядка от u в рассматриваемой области.

3°. Пример. Пусть требуется найти решение $u(r, z)$ уравнения (1) внутри цилиндра кругового сечения радиуса R , $0 \leq z \leq H$, удовлетворяющее граничным условиям

$$u(r, 0) = \frac{J_0(0, 5r)}{\operatorname{ch} 0, 5H}, \quad u(r, H) = J_0(0, 5r), \quad u(R, z) = \frac{J_0(0, 5R) \operatorname{ch} 0, 5z}{\operatorname{ch} 0, 5H}.$$

Точным решением рассматриваемой задачи является функция

$$u(r, z) = \frac{J_0(0, 5r) \operatorname{ch} 0, 5z}{\operatorname{ch} 0, 5H}.$$

Полагая $R = H = 3$ и выбирая шаг сетки $h = 1$, получаем:

u	По формулам (7)	По формулам из (1)	Точное
$u(0, h)$	0,47934581	0,47931866	0,47934932
$u(0, 2h)$	0,65595291	0,65592300	0,65595745
$u(h, h)$	0,44985473	0,44982107	0,44985487
$u(h, 2h)$	0,61559615	0,61555605	0,61559626
$u(2h, h)$	0,36679713	0,36679535	0,36679699
$u(2h, 2h)$	0,50193731	0,50193512	0,50193713

Поступило
16 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. Ф. Давиденко, ДАН, 110, № 6, 910 (1956).

Р. Л. ДОБРУШИН

ОБЩАЯ ФОРМУЛИРОВКА ОСНОВНОЙ ТЕОРЕМЫ ШЕННОНА В ТЕОРИИ ИНФОРМАЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 26 XII 1958)

После известной статьи Шеннона ⁽¹⁾, заложившей основы теории информации, появились многочисленные работы (отметим работы ⁽²⁻⁵⁾), целью которых — дать достаточно общие и математически строгие формулировку и доказательство основной теоремы теории информации. В настоящей работе дается еще один вариант формулировки этой теоремы, базирующийся на идеях А. Н. Колмогорова ⁽⁶⁾.

Пусть ξ и η — случайные величины, принимающие значения в измеримых пространствах (X, S_X) , (Y, S_Y) и имеющие совместное распределение $p_{\xi\eta}(\cdot)$, и одномерные распределения $p_\xi(\cdot)$, $p_\eta(\cdot)$. Пусть $p_\xi \times p_\eta(\cdot)$ — прямое произведение мер $p_\xi(\cdot)$, $p_\eta(\cdot)$. Если мера $p_{\xi\eta}(\cdot)$ абсолютно непрерывна относительно меры $p_\xi \times p_\eta(\cdot)$, положим

$$i_{\xi\eta}(x, y) = \log \frac{dp_{\xi\eta}(\cdot)}{dp_\xi \times p_\eta(\cdot)}, \quad I(\xi, \eta) = \iint_{\tilde{X}\tilde{Y}} i_{\xi\eta}(x, y) p_{\xi\eta}(dx, dy), \quad (1)$$

если это не так, положим $I(\xi, \eta) = \infty$.

Назовем $I(\xi, \eta)$ информацией пары ξ, η (см. ^(5, 6)) и $i_{\xi\eta}(\cdot, \cdot)$ — информационной плотностью.

Пусть задана последовательность пар величин (ξ^t, η^t) со значениями $(X^t, S_X^t), (Y^t, S_Y^t)$. Мы назовем эту последовательность информационной устойчивой если предел по вероятности $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{i_{\xi^t \eta^t}(\xi^t, \eta^t)}{I(\xi^t, \eta^t)} = 1$ или если для всех достаточно больших t мера $p_{\xi^t \eta^t}(\cdot)$ сингулярна относительно $p_{\xi^t} \times p_{\eta^t}(\cdot)$.

Сообщение $\{W\}$ будем задавать как пару измеримых пространств $(X, S_X), (\tilde{X}, S_{\tilde{X}})$ и множество W распределений в $X \times \tilde{X}$ таких, что индуцируемое ими одномерное распределение p_ξ — общее для всех распределений из W . Мы ограничимся случаем, когда заданы M действительных измеримых функций $\rho_k(x, \tilde{x})$ и борелевское множество $\overline{W} \in R^M$ такие, что W задается условием, чтобы вектор

$$(E\rho_1(\xi, \tilde{\xi}), \dots, E\rho_M(\xi, \tilde{\xi})) \in \overline{W} \quad (2)$$

и p_ξ имело фиксированное распределение.

Назовем энтропией сообщения

$$H(W) = \inf I(\xi, \tilde{\xi}),$$

где распределение $p_{\xi\tilde{\xi}} \in W$.

Канал связи $\{Q, V\}$ будем задавать как пару измеримых пространств $(Y, S_Y), (\tilde{Y}, S_{\tilde{Y}})$, марковскую переходную функцию $Q(y, A), y \in Y, A \in S_{\tilde{Y}}$ и множество V распределений в $Y \times \tilde{Y}$.

Предположим, что заданы N действительных измеримых функций $(\eta, \tilde{\eta})$ и множество $V \in R^N$ такие, что V задается условием

$$(E\pi_1(\eta, \tilde{\eta}), \dots, E\pi_N(\eta, \tilde{\eta})) \in \bar{V}. \quad (3)$$

Пропускной способностью канала назовем

$$C(Q, V) = \sup I(\eta, \tilde{\eta}),$$

распределение $p_{\eta\tilde{\eta}} \in V$ и с вероятностью 1

$$Q(\eta, A) = P\{\tilde{\eta} \in A / \eta\} \quad (4)$$

всех $A \in S_{\tilde{Y}}$.

Будем говорить, что сообщение $\{W\}$ можно передать по каналу $\{Q, V\}$ с точностью ε , если существуют случайные величины $\tilde{\eta}, \xi, \tilde{\xi}'$, принимающие значения в $X, Y, \tilde{Y}, \tilde{X}, \tilde{X}'$ соответственно, так что: 1) величины $\xi, \eta, \tilde{\eta}, \xi$ образуют цепь Маркова; 2) верно соотношение (2), где $\tilde{\xi}$ заменено на $\tilde{\xi}'$, (3), (4) и ξ имеет распределение, требуемое условием $\{W\}$: 3) вероятность $P\{\tilde{\xi} \neq \tilde{\xi}'\} \leq \varepsilon$. Будем говорить, что сообщение $\{W\}$ можно передать по каналу $\{Q, V\}$, если можно передать с точностью $\varepsilon = 0$. А. Н. Колмогоров ⁽⁶⁾ показал, что если сообщение $\{W\}$ можно передать по каналу $\{Q, V\}$, то

$$H(W) \leq C(Q, V). \quad (5)$$

Мы будем полагать для любых двух точек $\bar{x} = (\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_n)$ и $\tilde{x} = (\tilde{x}_1, \dots, \tilde{x}_n)$ из R^n расстояние $r(x, \tilde{x}) = \max_i |\bar{x}_i - \tilde{x}_i|$. Для любого борелевского множества $U \subset R^n$ и любого $\varepsilon \geq 0$ обозначим через $[U]_\varepsilon$ совокупность точек $x \in R^n$ таких, что для некоторого $\bar{x} \in U$ расстояние $r(x, \bar{x}) \leq \varepsilon$. При $\varepsilon < 0$ обозначим через $[U]_\varepsilon$ совокупность точек $x \in R^n$ так, что любая точка \bar{x} , для которой $r(x, \bar{x}) \leq -\varepsilon$, принадлежит U .

Будем теперь называть сообщением $\{W_\varepsilon\}$ сообщение, заданное при помощи (2), где \bar{W} заменено на $[\bar{W}]_\varepsilon$. Аналогично определим канал $\{V_\varepsilon\}$.

Теорема 1*. А. Пусть заданы последовательности сообщений $\{W^t\}$ каналов связи $\{Q^t, V^t\}$ такие, что:

$$\text{I. } \lim_{t \rightarrow \infty} H(W^t) = \infty.$$

$$\text{II. } \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{H(W^t)}{C(Q, V^t)} < 1.$$

III. Существует информационно-устойчивая последовательность пар величин $(\xi^t, \tilde{\xi}^t)$ со значениями в X^t, \tilde{X}^t , для которых распределение $p_{\xi^t \tilde{\xi}^t} \in W$ и

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{I(\xi^t, \tilde{\xi}^t)}{H(W^t)} = 1.$$

IV. Существует информационно-устойчивая последовательность пар величин $(\eta^t, \tilde{\eta}^t)$ со значениями в Y^t, \tilde{Y}^t , для которых распределение $p_{\eta^t \tilde{\eta}^t} \in V$, с вероятностью 1 $Q^t(\eta^t, A) = P\{\tilde{\eta}^t \in A / \eta^t\}$ для $A \in S_Y$ и

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{I(\eta^t, \tilde{\eta}^t)}{C(Q^t, V^t)} = 1.$$

* Здесь и в дальнейшем мы считаем $\frac{a}{\infty} = 0$, $\frac{\infty}{a} = \infty$ при $a < \infty$; $\frac{\infty}{\infty} = 1$.

V. Функции $\rho_k^t(x, \tilde{x})$, $\pi_k^t(x, \tilde{x})$ ограничены равномерно по k и t , а количества их M^t и N^t не зависят от t .

Тогда для любого $\varepsilon > 0$ при всех достаточно больших t сообщение $\{W_\varepsilon^t\}$ может быть передано по каналу $\{Q^t, V_\varepsilon^t\}$.

Б. Если выполнены условия I и II части А теоремы и, кроме того, выполнены условия:

VI. Существует столь малое δ , что при любом $\varepsilon \leq \delta$ условие IV выполняется, если заменить в нем канал $\{Q^t, V^t\}$ на канал $\{Q^t, V_{-\varepsilon}^t\}$, условие III выполняется, если заменить в нем сообщение $\{W\}$ на сообщение $\{W_{-\varepsilon}\}$.

VII. Равномерно по t

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0-0} \frac{C(Q^t, V_\varepsilon^t)}{C(Q^t, V^t)} = 1, \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0-0} \frac{H(W_\varepsilon^t)}{H(W^t)} = 1.$$

Тогда при всех достаточно больших t сообщение $\{W^t\}$ может быть передано по каналу $\{Q^t, V^t\}$.

Теорема 2. Пусть заданы последовательности $\{Q^t, V^t\}$ и $\{W^t\}$, такие, что выполнены условия I и II теоремы 1 и что:

III'. Существует последовательность $(\xi^t, \tilde{\xi}^t)$ такая, что кроме свойств перечисленных в III, при некотором $\bar{b} > 0$

$$\bar{c}^t = \max_{k=1, \dots, M^t} E \{ |\rho_k^t(\xi^t, \tilde{\xi}^t) - M \rho_k^t(\xi^t, \tilde{\xi}^t)|^{1+\bar{b}} \}$$

и любом $a > 0$

$$\bar{c}^t = o(2^{aH(W^t)}).$$

IV'. Существует последовательность $(\eta^t, \tilde{\eta}^t)$ такая, что кроме свойств перечисленных в IV, при некотором $b > 0$

$$c^t = \max_{k=1, \dots, N^t} E \{ |\pi_k^t(\eta^t, \tilde{\eta}^t) - M \pi_k^t(\eta^t, \tilde{\eta}^t)|^{1+b} \}$$

и любом $a > 0$

$$c^t = o(2^{aC(Q^t, V^t)}).$$

VIII. При любом $a > 0$

$$M^t = o(2^{aH(W^t)}), \quad N^t = o(2^{aC(Q^t, V^t)}).$$

Тогда для любого $\varepsilon > 0$ при всех достаточно больших t сообщение $\{W_\varepsilon^t\}$ может быть передано по каналу $\{Q^t, V_\varepsilon^t\}$ с точностью до ε .

Теорема 3. Пусть выполнены условия I, II, III, VIII теоремы 2. Пусть, кроме того:

III''. Существует последовательность $(\xi^t, \tilde{\xi}^t)$ такая, что кроме условий перечисленных в III, III', она обладает тем свойством, что существует информационная плотность $i_{\xi^t \tilde{\xi}^t}(x, \tilde{x})$ и для любого $\delta > 0$ найдется a такое, что

$$\lim_{t \rightarrow \infty} p_{\xi^t \tilde{\xi}^t} \left(\left| \frac{i_{\xi^t \tilde{\xi}^t}(x, \tilde{x})}{I(\xi^t, \tilde{\xi}^t)} - 1 \right| > \delta \right) 2^{aH(W^t)} = 0.$$

IV''. Существует последовательность $\eta^t, \tilde{\eta}^t$ такая, что кроме условий перечисленных в IV, IV', она обладает тем свойством, что существуют

информационные плотности $i_{\tilde{\eta}^t}^t(y, \tilde{y})$ и для любого $\delta > 0$ найдется $a > 0$ такое, что

$$\lim_{t \rightarrow \infty} p_{\tilde{\eta}^t} \left(\left| \frac{i_{\tilde{\eta}^t}^t(y, \tilde{y})}{I(\tilde{\eta}^t, \tilde{\eta}^t)} - 1 \right| > \delta \right) 2^{aC(Q^t, V^t)} = 0.$$

IX. При некотором $\hat{b} > 0$

$$\hat{c}^t = \max_{k=1, \dots, M^t} \int_{X^t} \int_{\tilde{X}^t} \rho_k^t(x, \tilde{x}) - M \rho_k^t(\xi^t, \tilde{\xi}^t)^{\bar{1}+\hat{b}} p_{\xi^t} \times p_{\tilde{\xi}^t}(dx, d\tilde{x})$$

любом $a > 0$

$$\hat{c}^t = O(2^{aH(W^t)}).$$

Тогда для любого $\varepsilon > 0$ при всех достаточно больших t сообщение $\{V_\varepsilon^t\}$ может быть передано по каналу $\{Q^t, V_\varepsilon^t\}$.

Можно также сформулировать более общее утверждение, содержащее себе теоремы 1А и 3. Теоремы 2 и 3 допускают также обобщения в пользу утверждения Б теоремы 1. К результатам, близким к результатам предыдущих авторов, мы придем, выбрав в наших теоремах $\{W\}$ так, чтобы оно удовлетворялось лишь если $P\{\xi = \tilde{\xi}\} = 1$.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹С. Е. Shannon, W. Weaver, The Math. Theory of Commun., 1949; русск. изд. (неполн.) в кн. Теория передачи электрических сигналов при наличии помех, ИЛ, 1953, стр. 7. ²A. Feinstein, Fund. of Inform. Theory, 1958. ³А. Я. Хинчин, Изв. АН СССР, матем. наук, 11, № 1,3 (1953). ⁴М. Розенблат-Рот, ДАН, 112, 202 (1957). ⁵Резе, Trans. First Prague Conf. on Inform. Theory, Stat. Decis. Funct. and Rand. Proc., 1957, p. 183. ⁶А. Н. Колмогоров, Сессия АН СССР по научн. пробл. информат. произв., пленарн. засед., 1957, стр. 66; Trans. IRE, Sect. Inf. Theory, 2, 102 (1958).

М. А. ЕВГРАФОВ

О ТЕОРЕМАХ, АНАЛОГИЧНЫХ ТЕОРЕМЕ
ФРАГМЕНА — ЛИНДЕЛЕФА

(Представлено академиком М. В. Келдышем 17 II 1959)

Пусть H — некоторое метрическое пространство:

$$A(x, \lambda) = \sum_{k=0}^n A_k(x) \lambda^k, \quad 0 \leq x < \infty,$$

оператор в этом пространстве, зависящий от параметров x и λ .

Мы будем предполагать, что $A(x, \lambda)$ удовлетворяет следующим условиям:

1. Для любого $x \geq 0$ и для всех λ в полосе $\alpha < \operatorname{Re} \lambda < \beta$ за исключением конечного числа, скажем, $\lambda_1(x), \dots, \lambda_m(x)$, оператор $A(x, \lambda)$ имеет ограниченный обратный $A^{-1}(x, \lambda)$. Подпространства $H_s(x)$, аннулируемые оператором $A(x, \lambda_s(x))$, конечномерны, и проекция оператора $A(x, \lambda_s(x))$ в $H/H_s(x)$ имеет ограниченный обратный.

2. Существуют пределы $\lim_{x \rightarrow \infty} \lambda_s(x) = \lambda_s$, и в прямой сумме подпространств $H_s(x)$ можно выбрать такой базис $\varphi_{sp}(x)$, что

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \varphi_{sp}(x) = \varphi_{sp}, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} A(x, \lambda_s(x)) \varphi_{sp}(x) = \lambda_s \varphi_{sp},$$

причем φ_{sp} линейно независимы.

3. Оператор $A^{-1}(x, \lambda) A(t, \lambda)$, $0 \leq t < \infty$, ограничен при $\lambda \neq \lambda_s(x)$ и

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{|x - t|} \|A^{-1}(x, \lambda) A(t, \lambda) - E\| = 0$$

равномерно по λ в полосе $\alpha + \varepsilon \leq \operatorname{Re} \lambda \leq \beta - \varepsilon$ с выброшенными кружками $|\lambda - \lambda_s| < \varepsilon$ при любом $\varepsilon > 0$ и по t , $0 \leq t < \infty$.

При выполнении этих условий имеет место:

Теорема 1. Любое решение уравнения

$$A\left(x, \frac{d}{dx}\right) u(x) = 0, \quad u \in H,$$

удовлетворяющее условию

$$\|u(x)\| < M e^{(\beta - \delta)x}, \quad \delta > 0,$$

может быть представлено в виде

$$u(x) = v(x) + \sum_{s=1}^m \sum_{p=1}^{p_s} C_{sp} u_{sp}(x),$$

где

$$\|v(x)\| < M_\varepsilon e^{(\alpha + \varepsilon)x},$$

при любом $\varepsilon > 0$, а $u_{sp}(x)$ — некоторые определенные решения, для которых

$$\overline{\lim}_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{x} \ln \|u_{sp}(x)\| = \operatorname{Re} \lambda_s.$$

Пусть кроме условий 1—3 выполнено еще условие

4. В каждом из подпространств $H_s(x)$ можно выбрать такой базис $\varphi_{sp}(x)$, что $\lim_{x \rightarrow \infty} \varphi_{sp}(x) = \varphi_{sp}$, причем φ_{sp} линейно независимы, и, кроме того,

$$\int_0^\infty |\lambda'_s(x)| dx < \infty, \quad \int_0^\infty \|\varphi'_{sp}(x)\| dx < \infty, \quad s = 1, 2, \dots, m, \quad p = 1, 2, \dots, p_s.$$

Тогда последнее утверждение теоремы 1 можно значительно уточнить, а именно:

Теорема 2. Для решений $u_{sp}(x)$ справедливы асимптотические формулы

$$u_{sp}(x) = (\varphi_{sp} + \varepsilon_{sp}(x)) \exp \left[\int_0^x \lambda_s(t) dt \right], \quad \|\varepsilon_{sp}(x)\| \rightarrow 0, \quad x \rightarrow \infty.$$

Приведем пример применения теоремы 2 к случаю, когда $A(x, \lambda)$ — дифференциальный оператор. Для сокращения записи введем символы

$$m = \{m_1, \dots, m_r\}, \quad X = \{x_1, \dots, x_r\},$$

$$\Xi = \{\xi_1, \dots, \xi_r\}, \quad \frac{\partial}{\partial X} = \left\{ \frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_r} \right\},$$

$$\|\Xi\| = (\xi_1^2 + \dots + \xi_r^2)^{1/2}, \quad \Xi^m = \xi_1^{m_1} \dots \xi_r^{m_r}, \quad \left(\frac{\partial}{\partial X} \right)^m = \frac{\partial^{m_1 + \dots + m_r}}{\partial x_1^{m_1} \dots \partial x_r^{m_r}}.$$

Через D мы обозначим ограниченную область с гладкой границей в пространстве X , а через B — цилиндр $x > 0$, $X \in D$. Положим

$$P(x, X, \lambda, \Xi) = \sum_{k, m} a_{km}(x, X) \lambda^k \Xi^m,$$

где $a_{km}(x, X)$ — непрерывно дифференцируемые функции в цилиндре B . Пусть, далее, H означает пространство функций $f(X)$, удовлетворяющих на границе D некоторым линейным однородным краевым условиям и та-
ких, что

$$P\left(x, X, \lambda, \frac{\partial}{\partial X}\right) f(X) \in L_2(D), \quad 0 \leq x < \infty.$$

Через $\lambda_s(x)$ мы обозначим те значения λ , для которых задача

$$P\left(x, X, \lambda, \frac{\partial}{\partial X}\right) u(X) = 0, \quad u \in H,$$

имеет нетривиальные решения, а через $H_s(x)$ — подпространства H , аннулируемые оператором $P\left(x, X, \lambda_s(x), \frac{\partial}{\partial X}\right)$.

Пусть $P(x, X, \lambda, \Xi)$ удовлетворяет условиям:

5. В любой полосе $\alpha < \operatorname{Re} \lambda < \beta$ число $\lambda_s(x)$ конечно и сумма размерностей соответствующих $H_s(x)$ при $x \rightarrow \infty$ ограничена.

6. Для любого λ найдется такое R , что

$$\int_0^\infty \max_{X \in D} \sup_{\|\Xi\| \geq R} \left| \frac{\frac{\partial}{\partial x} P(x, X, \lambda, \Xi)}{P(x, X, \lambda, \Xi)} \right| dx < \infty.$$

Из условий 5 и 6 уже следует, что $\lambda_s(x) \rightarrow \lambda_s$ при $x \rightarrow \infty$ и что в $H_s(x)$ можно выбрать такой базис $\varphi_{sp}(X, x)$, что $\varphi_{sp}(X, x) \rightarrow \varphi_{sp}(X) \neq 0$, так что для применения теоремы 2 мы должны потребовать дополнительно только, чтобы выполнялось условие

7. $\varphi_{sp}(X)$ линейно независимы. (Условие 7 — это требование, чтобы подпространства, предельные для $H_s(x)$ при $x \rightarrow \infty$, не сливались.)

В этих условиях имеет место

Теорема 3. Если

$$P\left(x, X, \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial X}\right)u(x, X) = 0, \quad u(x, X) \in H;$$

$$\max_{X \in D} |u(x, X)| = o(e^{\beta x}),$$

то

$$u(x, X) = v(x, X) + \sum_{\alpha \leq \operatorname{Re} \lambda_s \leq \beta} C_{sp} u_{sp}(x, X),$$

где

$$\max_{X \in D} |v(x, X)| = o(e^{\alpha x}),$$

а для $u_{sp}(x, X)$ справедливы асимптотические формулы

$$u_{sp}(x, X) = (\varphi_{sp}(X) + o(1)) \exp \left[\int_0^x \lambda_s(t) dt \right].$$

Чтобы пояснить, что дает теорема 2 в конкретных задачах, приведем еще результат, относящийся к гармоническим функциям трех переменных, являющийся почти непосредственным следствием теоремы 2.

Пусть функция $h(x)$ удовлетворяет условиям

$$h(x) > 0, \quad \int_0^\infty (1 + |\ln h(x)|) |h''(x)| dx < \infty;$$

D — ограниченная область с гладкой границей в плоскости $\{y, z\}$; λ_s — собственные значения задачи Дирихле в области D для уравнения

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \lambda^2 u = 0;$$

$\varphi_{sp}(y, z)$ — собственные функции, отвечающие собственному значению λ_s .

Через B обозначим цилиндр $x > 0$, $\left(\frac{y}{h(x)}, \frac{z}{h(x)}\right) \in D$.

Теорема 4. Пусть $u(x, y, z)$ — гармоническая функция, дважды непрерывно дифференцируемая в цилиндре B , ограниченная на его границе и удовлетворяющая условию

$$|u(x, y, z)| = o \left\{ \exp \left(\sigma \int_0^x \frac{dt}{h(t)} \right) \right\}, \quad (x, y, z) \in B, \quad x \rightarrow \infty.$$

Тогда

$$u(x, y, z) = v(x, y, z) + \sum_{0 \leq \lambda_s < \sigma} C_{sp} u_{sp}(x, y, z),$$

где $v(x, y, z)$ — ограниченная в B гармоническая функция; $u_{sp}(x, y, z)$ — гармонические функции, равные нулю на боковой поверхности B , для ко-

ых справедливы асимптотические формулы

$$u_{sp}(x, y, z) = \left\{ \varphi_{sp} \left(\frac{y}{h(x)}, \frac{z}{h(x)} \right) + o(1) \right\} \exp \left(\lambda_s \int_0^x \frac{dt}{h(x)} \right), \quad x \rightarrow \infty.$$

В частности, если $\sigma = \lambda_0$, где λ_0 — наименьшее из положительных λ_s , то $u(x, y, z)$ ограничена в B .

Теоремы 1 и 2 обобщают результаты Е. М. Ландиса ⁽¹⁾ и Лакса ⁽²⁾, существенно превосходя их по точности.

Идеи доказательства очень близки к идеям гл. 4 статьи ⁽³⁾ и тесно связаны с результатами заметок ⁽⁴⁻⁶⁾.

Поступило
16 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. М. Ландис, ДАН, 107, № 4 (1956). ² Р. Д. Лакс., Comm. Pure and Appl. Math., 10, № 3, 361 (1957). ³ М. А. Евграфов, Тр. Моск. матем. общ., 5, (1956). ⁴ М. А. Евграфов, А. Д. Соловьев, ДАН, 114, № 6 (1957). ⁵ М. А. Евграфов, ДАН, 121, № 1 (1958). ⁶ М. А. Евграфов, ДАН, 121, (1958).

Д. П. ЖЕЛОБЕНКО

СТРОЕНИЕ ГРУППОВОГО КОЛЬЦА ГРУППЫ ЛОРЕНЦА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 30 I 1959)

1. Групповое кольцо группы Лоренца допускает изоморфную реализацию в виде кольца вполне непрерывных операторов $V_x^{(m, \rho)}$, действующих в гильбертовом пространстве $L_2(\mathbb{U})$, с ядрами*

$$K(u_1, u_2; m, \rho) = \pi \int x(u_1^{-1} k u_2) \alpha_{m\rho}(k) dk, \quad \alpha_{m\rho}(a) = a_{22}^{\frac{m+i\rho-2}{2}} \bar{a}_{22}^{\frac{-m+i\rho-2}{2}},$$

при произвольных целых m и комплексных ρ (функция $x(a)$ есть элемент группового кольца X). Эта реализация наиболее естественна: она является аналогом представления коммутативного нормированного кольца радикала в виде кольца функций на множестве всех максималидных идеалов.

Операторы $V_x^{(m, \rho)}$ представляют собой операторные функции на многообразии \mathfrak{M} характеров $\chi = (m, \rho)$. Точкам многообразия \mathfrak{M} отвечают двусторонние идеалы $I_{m\rho}$ кольца X , определяемые условиями:

$$I_{m_0, \rho_0} = \{x : x \in X, K_x(u_1, u_2; m_0, \rho_0) = 0\}.$$

Эти идеалы максималны, за исключением счетного числа особых точек

$$\rho^2 = -(|m| + 2n)^2, \quad n = 1, 2, \dots$$

(существование особых точек связано с наличием у группы Лоренца серии конечномерных представлений).

Нашей целью является описание кольца Γ ядер $K(u_1, u_2; m, \rho)$. Изоморфное отображение $X \rightarrow \Gamma$ есть известный аналог преобразования Фурье, и описание запаса элементов Γ есть описание двойственного пространства. Поэтому соответствующую теорему, точная формулировка которой приводится ниже, естественно называть теоремой Палея—Винера для отображения $X \rightarrow \Gamma$. Она была получена в заметке⁽²⁾, однако операторы $V_x^{(m, \rho)}$ рассматривались там в виде бесконечных матриц, чем снижалась ясность аналитической стороны вопроса.

2. Уточним определение группового кольца. Кольцо X состоит из всех бесконечно дифференцируемых функций $x(a)$ на группе \mathfrak{A} (с обычным определением сходимости в классе финитных функций), причем дифференцируемость понимается в смысле применимости инфинитезимальных операторов левого и правого регулярного сдвигов. Умножением является свертка функций, инволюцией — переход от $x(a)$ к $\bar{x}(a^{-1})$ (соответствующая операция в Γ — свертка ядер и переход к эрмитово сопряженному ядру с заменой ρ на $\bar{\rho}$).

* По поводу основных понятий и обозначений см. (1) или (4).

** Эта теорема в аналогичной форме была доказана И. М. Гельфандом независимо и иным методом (сообщение на Одесской конференции 1958 г., см. также (5)).

Представления кольца X , определяемые операторами $V_x^{(m, \rho)}$, мы будем называть элементарными и обозначать $\mathcal{E}_{m\rho}$.

Сформулируем вначале некоторые необходимые условия для ядер $K(u_1, u_2; m, \rho)$, имеющие «алгебраический смысл».

1°. Если $\rho^2 \neq -(|m| + 2n)^2$, представления $\mathcal{E}_{m\rho}$ и $\mathcal{E}_{-m, -\rho}$ эквивалентны:

$$V_x^{(m, \rho)} W_{m\rho} = W_{m\rho} V_x^{(-m, -\rho)}, \quad (1)$$

причем оператор $W_{m\rho}$ есть интегральный оператор, действующий из $L_2^{(-m)}(\mathbb{U})$ в $L_2^{(m)}(\mathbb{U})$:

$$W_{m\rho} \varphi(u_1) = \int \alpha_{m\rho}(u_1 u_2^{-1} s^{-1}) \varphi(u_2) du_2, \quad s = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Интервал определен при условии $\text{Im } \rho < 0$, однако он является аналитической функцией от ρ , имеющей полюсы первого порядка в точках

$$\rho = i(|m| + 2n), \quad n = 1, 2, \dots$$

Поэтому соотношение (1) остается в силе (на множестве векторов, плотном в $L_2^{(-m)}(\mathbb{U})$) для всех (m, ρ) , кроме особых точек, если интегралы понимать в регуляризованном смысле (3). Более того, в особых точках имеет место равенство вычетов, взятых от обеих частей (1):

$$H_-^{-\frac{l-m}{2}} H_+^{\frac{l+m}{2}} V_x^{(-m, -il)} = V_x^{(m, il)} H_-^{-\frac{l-m}{2}} H_+^{\frac{l+m}{2}} \quad (l = |m| + 2n). \quad (2)$$

Здесь H_- , H_+ — инфинитезимальные операторы левого регулярного сдвига, определенного на функциях от u : $\varphi(u) \rightarrow \varphi(u_0^{-1}u)$;

$$H_{\pm} = \pm e^{\pm 2i\varphi} \left\{ \sqrt{t(1-t)} \frac{\partial}{\partial t} \mp \frac{i}{4Vt(1-t)} \left[(2t-1) \frac{\partial}{\partial \varphi} - \frac{\partial}{\partial \psi} \right] \right\} \quad (3)$$

(t, φ, ψ — параметры матрицы u : $u_{22} = \sqrt{t} e^{i(\varphi+\psi)}$, $u_{21} = \sqrt{1-t} e^{i(\varphi-\psi)}$).

Представления $\mathcal{E}_{m, -il}$ и $\mathcal{E}_{-m, il}$ ($l = |m| + 2n$) являются приводимыми и имеют вид парных зацеплений*

$$\mathcal{E}_{m\rho} = \gamma_1 \rightarrow \gamma_2, \quad \mathcal{E}_{-m, -\rho} = \gamma_3 \rightarrow \gamma_4.$$

Условия (2) означают, что γ_2 эквивалентно γ_3 ; из соотношения (1) при замене m на $-m$, ρ на $-il$ можно получить, что также γ_1 эквивалентно γ_4 .

2°. Инвариантная компонента представления $\mathcal{E}_{m, il}$ при $l = |m| + 2n$ является бесконечномерным представлением, эквивалентным особому неприводимому представлению $\mathcal{E}_{l, im}$ (а также эквивалентным $\mathcal{E}_{-l, -im}$). То же самое верно для фактор-компоненты представления $\mathcal{E}_{-m, -il}$. Все эти утверждения содержатся в следующих формулах:

$$H_+^{\frac{l+m}{2}} V_x^{(-m, -il)} = V_x^{(l, im)} H_+^{\frac{l+m}{2}}, \quad l+m = 2N, \quad N = 1, 2, \dots; \quad (4)$$

$$H_-^{\frac{l-m}{2}} V_x^{(-m, -il)} = V_x^{(-l, -im)} H_-^{\frac{l-m}{2}}, \quad l-m = 2N, \quad N = 1, 2, \dots$$

(Области определения отображающих операторов плотны в $L_2^{(-m)}(\mathbb{U})$). Очевидно, (2) является следствием формул (4).

3. Наконец, перейдем к формулировке теоремы, которая утверждает, что условия, вытекающие из соотношений (1) и (4), в сочетании с усло-

* Запись $\gamma = \gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ означает, что представление γ содержит инвариантную часть γ_2 , а в фактор-пространстве индуцировано представление γ_1 .

виями аналитического характера являются и достаточными для того, чтобы функция $K(u_1, u_2; t, \rho)$ однозначно определяла некоторую функцию $x(a) \in X^*$.

Теорема. Кольцо Γ , изоморфное групповому кольцу X , состоит из всех функций $K(u_1, u_2; t, \rho)$, бесконечно дифференцируемых по u_1, u_2 , целых аналитических по переменному ρ , удовлетворяющих неравенствам

$$|\rho^n K(u_1, u_2; t, \rho)| \leq C_1 [K, n] e^{c_2 |k|} |\operatorname{Im} \rho|, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (*)$$

и связанных соотношениями:

$$1) \quad K(\gamma u_1, u_2; t, \rho) = K(u_1, \gamma^{-1} u_2; t, \rho) = e^{i t \omega} K(u_1, u_2; t, \rho), \quad \gamma = \begin{pmatrix} e^{-i \omega} & 0 \\ 0 & e^{i \omega} \end{pmatrix};$$

$$2) \quad \int \alpha_{m\rho}(v) K(u_1 v s u_2; t, \rho) dv = \int \alpha_{m\rho}(v) K(s^{-1} v^{-1} u_1, u_2; -t, -\rho) dv, \\ s = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \text{ причем интегралы понимаются в регуляризованном смысле, если } \operatorname{Im} \rho \geq 0;$$

$$3) \quad H_{\pm}^n(u_1) K(u_1, u_2; t, \mp i(m \pm 2n)) = (-1)^n H_{\pm}^n(u_2) K(u_1, u_2; t \pm 2n, \mp i t), \quad n = 1, 2, \dots, \text{ где дифференциальные операторы } H_+, H_- \text{ задаются формулой (3).}$$

При этом неравенство (*) для ядра K_x (образа функции $x \in X$) эквивалентно обращению в нуль функции $x(a)$ при $\ln |a^* a| \geq C_2 [K_x]$, где $|a|$ означает норму матрицы a как оператора в двумерном пространстве (т. е. модуль наибольшего из ее собственных значений).

4. Элементарное представление $\mathcal{G}_{m\rho}$ можно реализовать также в пространстве функций на комплексной плоскости, именно, в пространстве $L_2^{(\rho)}(Z)$, состоящем из функций $\varphi(z)$, для которых сходится интеграл:

$$|\varphi|^2 = \int (1 + z\bar{z})^{\operatorname{Im} \rho} |\varphi(z)|^2 dz \quad (dz = dx dy).$$

Отображение $L_2^{(\rho)}(Z) \rightarrow L_{2,1}^{(m)}(\mathbb{U})$ задается формулой

$$\varphi(u) = \sqrt{\pi} \alpha_{m\rho}(u) \varphi(z) \quad \text{при } z = \frac{u_{21}}{u_{22}}.$$

Можно вместо ядер $K(u_1, u_2; t, \rho)$ рассматривать ядра соответствующих операторов в пространстве $L_2^{(\rho)}(Z)$; связь между ними очевидна:

$$K(u_1, u_2; t, \sigma) = \alpha_{m\rho}(u_1) K(z_1, z_2; t, \rho) \alpha_{m\rho}^{-1}(u_2) \\ \text{при } z_1 = \frac{(u_1)_{21}}{(u_1)_{22}}, \quad z_2 = \frac{(u_2)_{21}}{(u_2)_{22}}. \quad (5)$$

Соотношения 3) в условиях теоремы записываются особенно просто для ядер $K(z_1, z_2; t, \rho)$; роль отображающих операторов H_+^n, H_-^n играют, соответственно, операторы $\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^n$ и $\left(\frac{\partial}{\partial \bar{z}}\right)^n$, где $\frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y}\right)$, $\frac{\partial}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y}\right)$. При этом, однако, нормированные пространства $L_2^{(\rho)}(Z)$ неудобны для рассмотрения, поскольку область определения отображающих операторов не совпадает с естественной областью n -кратно

* Более точный аналог теоремы Палея — Винера получается, если вместо кольца X рассматривать функции из $L_2(\mathbb{U})$, равные нулю почти всюду вне компакта. Двойственное пространство состоит тогда из ядер, для которых

$$\int |K(u_1, u_2; t, \rho)|^2 (m^2 + \rho^2) du_1 du_2 d\rho < \infty,$$

целых аналитических по ρ , не выше первого порядка роста и конечного типа; алгебраические условия остаются неизменными.

дифференцируемых функций. (Отображающие операторы совпадают с дифференциальными на линейной оболочке векторов канонического базиса, но после замыкания область их определения иногда остается действительно уже области определения $(\partial/\partial z)^n$ и $(\partial/\partial \bar{z})^n$ *.)

5. Заметим еще, что в пространстве \mathfrak{M} можно ввести топологию (слабую) таким образом, чтобы характеры, отвечающие эквивалентным представлениям, были неразличимы, а особые характеры (m, il) оказались «близкими» к характерам (l, im) и $(-l, -im)$. Для этого определим систему окрестностей в \mathfrak{M} : окрестность $U(x_1, x_2, \dots, x_n; P; \varepsilon)$ идеала I_{m_0, ρ_0} есть совокупность всех идеалов $I_{m\rho}$, для которых выполняется условие

$$\inf_W \sup_{\xi \in \Theta(W)} |\{WV_{x_i}^{(m_0, \rho_0)} - V_{x_i}^{(m, \rho)}W\} P\xi| < \varepsilon, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

где P есть произвольный проекционный оператор в $L_2^{(m_0)}(\mathfrak{U})$, а \inf берется по совокупности всех операторов W , действующих из $L_2^{(m_0)}(\mathfrak{U})$ в $L_2^{(m)}(\mathfrak{U})$ и удовлетворяющих условиям определения эквивалентности по М. А. Наймарку⁽³⁾.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. А. Наймарк, Линейные представления группы Лоренца, М., 1958, стр. 135—137, 175—177. ² Д. П. Желобенко, ДАН, 121, № 4 (1958). ³ И. М. Гельфанд, Г. Е. Шиллов, Обобщенные функции и действия над ними, М., 1958, стр. 63—88. ⁴ М. А. Наймарк, ДАН, 97, № 6 (1954). ⁵ И. М. Гельфанд, ДАН, 124, № 1 (1959).

* Это неудобство отпадает, если вместо $L_2^{(\rho)}(Z)$ рассматривать только линейную оболочку базисных векторов с новой топологией (счетно-нормированные пространства $D_{\mathbf{x}}$, предложенные И. М. Гельфандом и Н. Я. Виленкиным).

Н. Н. КУЗНЕЦОВ и Б. Л. РОЖДЕСТВЕНСКИЙ

СУЩЕСТВОВАНИЕ И ЕДИНСТВЕННОСТЬ ОБОБЩЕННОГО
РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ КОШИ ДЛЯ НЕОДНОРОДНОГО ЗАКОНА
СОХРАНЕНИЯ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 13 II 1959)

В работе⁽¹⁾ был исследован вопрос о существовании и единственности обобщенного решения задачи Коши для однородного закона сохранения

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial \varphi(u, t, x)}{\partial x} = 0.$$

Исследование основывалось на понятии потенциала, введенном для однородного закона сохранения в⁽²⁾.

В настоящей заметке это понятие обобщается на случай неоднородного закона сохранения

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial \varphi(u, t, x)}{\partial x} = \psi(u, t, x) \quad (1)$$

и используется для рассмотрения вопроса о существовании и единственности обобщенного решения задачи Коши для уравнения (1). При предположении, что $\varphi''_{uu}(u, t, x)$ сохраняет знак в рассматриваемой области изменения аргументов, доказывается, что обобщенное решение задачи Коши для уравнения (1) существует и единственно в некоторой окрестности начальной кривой. Ранее этот вопрос исследовался в работах^(3, 4).

1. Пусть для уравнения (1) поставлена задача Коши. Начальную функцию $u_0(x)$ предположим кусочно-непрерывной и ограниченной ($-\infty < x < \infty$).

Если $u(t, x)$ — обобщенное кусочно-непрерывное решение поставленной задачи, то, введя функцию

$$F(t, x) = \int_0^x \psi(u(t, \xi), t, \xi) d\xi,$$

можно представить уравнение (1) в виде

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} [\varphi(u, t, x) - F(t, x)] = 0. \quad (2)$$

Это соотношение дает возможность ввести непрерывную функцию

$$\Phi(t, x) = \int_{(0,0)}^{(t,x)} u(t, x) dx - [\varphi(u, t, x) - F(t, x)] dt,$$

которую мы назовем потенциалом обобщенного решения рассматриваемой задачи Коши.

Этот потенциал удовлетворяет интегро-дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \varphi \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}, t, x \right) = \int_0^x \psi \left(\frac{\partial \Phi(t, \xi)}{\partial \xi}, t, \xi \right) d\xi \quad (3)$$

начальному условию

$$\Phi(0, x) = \Phi_0(x) = \int_0^x u_0(\xi) d\xi. \quad (4)$$

Имеет место обратное утверждение: всякому непрерывному кусочно-дифференцируемому решению $\Phi(t, x)$ задачи (3)–(4) соответствует кусочно-непрерывное обобщенное решение $u(t, x) = \partial \Phi(t, x) / \partial x$ задачи Коши для уравнения (1).

Эти две задачи, таким образом, эквивалентны, и для доказательства существования и единственности обобщенного решения поставленной задачи Коши для уравнения (1) достаточно показать, что существует единственное непрерывное кусочно-дифференцируемое решение уравнения (3), удовлетворяющее начальному условию (4).

2. Мы покажем это с помощью метода последовательных приближений. Рассмотрим последовательно уравнения

$$\frac{\partial \Phi^{(0)}}{\partial t} + \varphi \left(\frac{\partial \Phi^{(0)}}{\partial x}, t, x \right) = 0, \\ \dots \dots \dots (5)$$

$$\frac{\partial \Phi^{(s)}}{\partial t} + \varphi \left(\frac{\partial \Phi^{(s)}}{\partial x}, t, x \right) = \int_0^x \psi \left(\frac{\partial \Phi^{(s-1)}}{\partial \xi}, t, \xi \right) d\xi. \\ \dots \dots \dots$$

Предполагаем, что $\varphi''_{uu}(u, t, x)$ сохраняет знак, и требуем, чтобы каждое приближение $\Phi^{(s)}(t, x)$ удовлетворяло условию (4).

Пусть, кроме того, любые две характеристики первого из уравнений системы (5) пересекаются не более, чем в одной точке. При этом под характеристиками мы имеем в виду, как и в (1), проекции характеристических кривых этого уравнения на плоскость (t, x) .

Покажем, что в полосе $0 \leq t \leq t_0$, где t_0 достаточно мало, каждое уравнение (5) имеет единственное непрерывное кусочно-дифференцируемое решение $\Phi^{(s)}(t, x)$, удовлетворяющее условию

$$\varphi'_u(u^{(s)}(t, x - 0), t, x) \geq \varphi'_u(u^{(s)}(t, x + 0), t, x), \quad (6)$$

$$u^{(s)}(t, x) = \partial \Phi^{(s)}(t, x) / \partial x.$$

Так как для первого уравнения последовательности (5) это утверждение доказано в (1), то достаточно показать, что оно справедливо также для уравнения

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \varphi \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}, t, x \right) = \int_0^x \psi(w(t, \xi), t, \xi) d\xi, \quad (7)$$

в котором ограниченная функция $w(t, x)$ терпит разрыв непрерывности на кусочно-гладких линиях в плоскости (t, x) и удовлетворяет, кроме того, условию $w(0, x) = u_0(x)$ во всех точках оси $t = 0$, не лежащих на линиях разрыва функции $w(t, x)$.

Пусть задача Коши для характеристической системы уравнения (7)

$$\frac{dx}{dt} = \varphi'_u(u, t, x), \quad \frac{du}{dt} = -\varphi'_x(u, t, x) + \phi(w(t, x), t, x) \quad (u = \frac{\partial \Phi}{\partial x})$$

(третье уравнение — «условие полосы» — не выписываем) имеет единственное решение в областях непрерывности $w(t, x)$.

Тогда, как легко видеть, существует единственное решение системы $x = X(t, x_0)$, $u = U(t, x_0)$, удовлетворяющее начальным условиям $X(0, x_0) = x_0$, $U(0, x_0) = u_0(x_0)$ и непрерывное на линиях разрыва функции $w(t, x)$ (единственность может нарушиться, если точка $(0, x_0)$ лежит на линии разрыва $w(t, x)$). Гладкие кривые $x = X(t, x_0)$ будем называть характеристиками уравнения (7). При сделанных предположениях никакие две характеристики этого уравнения не могут пересечься более одного раза в полосе $0 \leq t \leq t_0$, где t_0 достаточно мало. Исключения могут составлять лишь характеристики, выходящие из точек, лежащих на линиях разрыва функции $w(t, x)$. Нетрудно, однако, показать, что это обстоятельство не нарушает применимости метода, использованного в (1) для построения непрерывного решения уравнения (7) с непрерывной функцией $w(t, x)$. Поэтому в полосе $0 \leq t \leq t_0$ к уравнению (7) целиком применимы результаты, полученные в (1). Это и доказывает требуемое утверждение.

Таким образом, в полосе $0 \leq t \leq t_0$ каждое из уравнений (5) имеет единственное непрерывное кусочно-дифференцируемое решение $\Phi^{(s)}(t, x)$ удовлетворяющее условию (6).

Покажем, что приближения $\Phi^{(s)}(t, x)$ равномерно сходятся при $s \rightarrow \infty$ во всяком конечном прямоугольнике G ($0 \leq t \leq t_0$, $x_1 \leq x \leq x_2$).

Обозначая $v^{(s)}(t, x) = \Phi^{(s)}(t, x) - \Phi^{(s-1)}(t, x)$, из (5) легко получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial v^{(s)}}{\partial t} + A^{(s)}(t, x) \frac{\partial v^{(s)}}{\partial x} &= B^{(s-1)}(t, x) v^{(s-1)}(t, x) - B^{(s-1)}(t, 0) v^{(s-1)}(t, 0) - \\ &+ \int_0^x B_1^{(s-1)}(t, \xi) v^{(s-1)}(t, \xi) d\xi, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} A^{(s)}(t, x) &= \frac{\varphi(u^{(s)}, t, x) - \varphi(u^{(s-1)}, t, x)}{u^{(s)} - u^{(s-1)}}, \\ B^{(s)} &= \frac{\phi(u^{(s)}, t, x) - \phi(u^{(s-1)}, t, x)}{u^{(s)} - u^{(s-1)}}, \quad B_1^{(s)}(t, x) = -\frac{\partial B^{(s)}(t, x)}{\partial x}. \end{aligned}$$

Рассмотрим уравнение

$$\frac{dx}{dt} = A^{(s)}(t, x). \quad (10)$$

Введем для него, как и в работе (2), понятие регулярной точки, точки возврата и точки разветвления. Пользуясь неравенством (6), можно показать, что уравнение (10) не имеет точек разветвления, так что через всякую точку (t, x) проходит хотя бы одна интегральная кривая $x = \tilde{x}^{(s)}(t)$ этого уравнения, пересекающая ось $t = 0$.

Учитывая ограниченность в G функций $A^{(s)}$, $B^{(s)}$ и $\int_0^x |B_1^{(s)}(t, \xi)| d\xi$, из которой нетрудно убедиться, и интегрируя (9) вдоль кривой $x = \tilde{x}^{(s)}(t)$ получим:

$$\max_{x \in G} |v^{(s)}(t, x)| \leq \int_0^x \max_{x \in G} |v^{(s-1)}(t, x)| \cdot (M_1 + M_2 \tau + M_3 |x_0|) d\tau, \quad (11)$$

где M_1, M_2, M_3 — положительные постоянные, $|x_0| = \max_G |\tilde{x}^{(s)}(0)|$. Полагая (11) $s = 1, 2, 3, \dots$, приходим к окончательному неравенству:

$$\max_{x \in G} |v^{(s)}(t, x)| \leq \frac{t^{(s)} \left(M_1 + M_3 |x_0| + \frac{t M_2}{2} \right)^{(s)}}{s!} \max_{x \in G} |v^{(0)}(t, x)|,$$

из которого вытекает требуемое утверждение.

Таким образом, в полосе $0 \leq t \leq t_0$ существует непрерывная функция $\Phi(t, x) = \lim_{s \rightarrow \infty} \Phi^{(s)}(t, x)$. Нетрудно доказать и ее кусочную дифференцируемость. Она является искомым решением уравнения (3), и ей соответствует кусочно-непрерывное обобщенное решение $u(t, x) = \partial \Phi(t, x) / \partial x$ задачи Коши для уравнения (1), обладающее следующим свойством:

$$\varphi'_u(u(t, x - 0), t, x) \geq \varphi'_u(u(t, x + 0), t, x). \quad (12)$$

В этом убеждаемся непосредственно, переходя к пределу при $s \rightarrow \infty$ в неравенстве (6). Обобщенное решение, обладающее свойством (12), единственно.

Поступило
7 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. Н. Кузнецов, Б. Л. Рождественский, Усп. матем. наук, **14**, (86) (1959). ² Б. Л. Рождественский, ДАН, **122**, № 4 (1958). ³ А. Н. Тионов, А. А. Самарский, ДАН, **99**, № 1 (1954). ⁴ О. А. Олейник, Усп. матем. наук, **12**, 3 (75) (1957).

Г. Ф. ЛАПТЕВ

ОБ ИНВАРИАНТНОМ ОСНАЩЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ В ПРОСТРАНСТВЕ АФФИННОЙ СВЯЗНОСТИ

(Представлено академиком П. С. Александровым 24 I 1959)

1. Задача инвариантного оснащения n -мерной поверхности в N -мерном пространстве аффинной связности заключается в отыскании инвариантного присоединенного к поверхности поля $(N - n)$ -мерных плоскостей (нормалей), каждая из которых имеет только одну общую точку с соответствующей касательной плоскостью.

Инвариантное оснащение поверхности в плоском аффинном пространстве построили различными методами А. Е. Либер⁽¹⁾ и П. И. Швейкин⁽²⁾, отправляясь от относительного инварианта некоторого тензора. Для ряда классов размерностей n и N такие отличные от нуля инварианты нашел А. Е. Либер и для более широких классов — П. И. Швейкин.

В настоящей работе при помощи такого инварианта методом продолжений и охватов⁽³⁾ строится инвариантное оснащение поверхности в пространстве аффинной связности с кривизной и кручением. При этом рассматривается лишь простейший случай, когда $N \leq n + \frac{1}{2}n(n + 1)$.

2. Пространство аффинной связности N измерений определяется⁽⁴⁾ системой пфаффовых форм ω^J , ω_K^J , подчиненных следующим структурным уравнениям:

$$D\omega^J = [\omega^K \omega_K^J] + R_{QP}^J [\omega^P \omega^Q], \quad D\omega_K^J = [\omega_K^L \omega_L^J] + R_{KQP}^J [\omega^P \omega^Q], \quad (1)$$

причем

$$R_{QP}^J + R_{PQ}^J = 0, \quad R_{KQP}^J + R_{KQP}^J = 0, \\ [\omega^1 \dots \omega^N] \neq 0 \quad (J, K, L, P, Q = 1, \dots, N).$$

N независимых первых интегралов u^1, \dots, u^N вполне интегрируемой системы форм ω^J являются локальными координатами точки базы пространства. С каждой точкой $M(u)$ базы связывается локальное центраффинное пространство (слой), отнесенное к векторному реперу $M_0(u), e_1(u), \dots, e_N(u)$ вершина $M_0(u)$ которого условно отождествляется с рассматриваемой точкой $M(u)$ базы. Формы ω^J , ω_K^J инвариантно определяют инфинитезимальное аффинное отображение соседнего локального пространства (слоя) на исходное при помощи отображения реперов

$$M(u + du) \rightarrow \vec{dM} = \omega^J e_J(u), \\ e_K(u + du) \rightarrow e_K(u) + de_K(u) = e_K(u) + \omega_K^J e_J(u). \quad (2)$$

3. В N -мерном пространстве аффинной связности рассмотрим n -мерную поверхность, ее текущую точку M и связанное с этой точкой M локальное центраффинное пространство. При инфинитезимальном отображении (2) образы точек нашей поверхности в локальном пространстве, присоединенном к точке M , расположатся на некоторой n -мерной плоскости

которая и называется касательной плоскостью к поверхности $\bar{\Sigma}$ в точке M .

С текущей точкой M поверхности свяжем подвижной репер первого порядка M, e_1, \dots, e_N , расположив n первых векторов e_1, \dots, e_n в касательной плоскости. Тогда система дифференциальных уравнений поверхности в этом репере будет иметь вид

$$\omega^\alpha = 0 \quad (\alpha = n+1, \dots, N).$$

Продолжения этой системы приводят к фундаментальным дифференциально-геометрическим объектам поверхности $\Lambda_{ij}^\alpha, \Lambda_{ijk}^\alpha, \dots$:

$$\begin{aligned} \omega_i^\alpha &= \Lambda_{ij}^\alpha \omega_j^l, \\ d\Lambda_{ij}^\alpha - \Lambda_{ik}^\alpha \omega_j^k - \Lambda_{kj}^\alpha \omega_i^k + \Lambda_{ij}^\beta \omega_\beta^\alpha &= \Lambda_{ijk}^\alpha \omega_j^k, \\ d\Lambda_{ijk}^\alpha - \Lambda_{ijl}^\alpha \omega_k^l - \Lambda_{ikl}^\alpha \omega_j^l - \Lambda_{ljk}^\alpha \omega_i^l + \Lambda_{ijk}^\beta \omega_\beta^\alpha &= \\ &= (\Lambda_{il}^\alpha \Lambda_{jk}^\beta + \Lambda_{lj}^\alpha \Lambda_{ik}^\beta + \Lambda_{lk}^\alpha \Lambda_{ij}^\beta) \omega_\beta^l + \Lambda_{ijkl}^\alpha \omega_j^l, \\ &\dots \dots \dots \\ (i, j, k, l &= 1, \dots, n; \quad \alpha, \beta, \gamma = n+1, \dots, N). \end{aligned}$$

В случае отсутствия кривизны и кручения у объемлющего пространства ($R_{PQ}^j = 0, R_{KPQ}^j = 0$) компоненты $\Lambda_{ij}^\alpha, \Lambda_{ijk}^\alpha, \dots$ всех фундаментальных объектов будут симметричны относительно всех своих нижних индексов. При наличии ненулевых кривизны и кручения у пространства эта симметрия теряется. В частности,

$$\Lambda_{ij}^\alpha - \Lambda_{ji}^\alpha = R_{ij}^\alpha.$$

4. Предположим теперь, что $N \leq n + \frac{1}{2}n(n+1)$, и рассмотрим отличный от нуля относительный инвариант

$$I = I(a_{ij}^\alpha),$$

связанный симметричным тензором

$$a_{ij}^\alpha = \frac{1}{2}(\Lambda_{ij}^\alpha + \Lambda_{ji}^\alpha).$$

Такие инварианты построены⁽²⁾ для широких классов размерностей n и N .

Дифференциальное уравнение всякого относительного инварианта имеет вид

$$d \ln I = \lambda \omega_i^i + \mu \omega_\alpha^\alpha + I_k \omega^k.$$

С другой стороны, в нашем случае

$$d \ln I = \Lambda_{\alpha}^{ij} d\Lambda_{ij}^{\alpha},$$

где положено

$$\Lambda_{\alpha}^{ij} = \Lambda_{\alpha}^{ji} = \frac{\partial \ln I}{\partial \Lambda_{ij}^{\alpha}}.$$

Сравнив оба выражения для $d \ln I$ и заменив в случае необходимости наш инвариант I его надлежащей степенью, найдем

$$\lambda = 2(N - n), \quad \mu = -n.$$

Кроме того, получим следующие алгебраические соотношения:

$$\Lambda_{\alpha}^{ik} a_{kj}^{\alpha} = (N - n) \delta_j^i, \quad \Lambda_{\alpha}^{ij} \Lambda_{ij}^{\beta} = n \delta_{\alpha}^{\beta}, \quad \Lambda_{\alpha}^{ij} \Lambda_{ijk}^{\alpha} = I_k.$$

Дифференциальное уравнение инварианта I принимает, следовательно,

$$d \ln I = 2(N - n) \omega_i^i - n \omega_{\alpha}^{\alpha} + I_k \omega^k;$$

продолжение этого уравнения дает систему

$$dI_k - I_l \omega_k^l = \Lambda_{kl}^\alpha \omega_\alpha^l + I_{kl} \omega^l.$$

Заметим, что всякий относительный инвариант, охватываемый тензором α_{ij}^a , получается из рассматриваемого инварианта I путем его возведения в степень с абсолютно инвариантным показателем и умножения на абсолютно инвариантный множитель.

5. Лемма. Совокупность относительных компонент охватываемого геометрического объекта Y^p , охватывающего геометрического объекта X^b частных производных $\partial Y^p / \partial X^b$ первых по вторым является системой относительных компонент нового охватываемого геометрического объекта $X^b, Y^p, \partial Y^p / \partial X^b$.

При этом, если системы дифференциальных уравнений исходных объектов X^b и Y^p имеют вид

$$\delta X^b = \xi_p^b(X) \vartheta^p, \quad \delta Y^p = \eta_p^p(Y) \vartheta^p,$$

где ϑ^p — инвариантные формы фундаментальной группы Ли, а δ — оператор полного дифференциала по параметрам группы, то частные производные $\partial Y^p / \partial X^b = Y_b^p$ подчиняются системе дифференциальных уравнений

$$\delta Y_b^p = \left\{ \frac{\partial \eta_p^p(Y)}{\partial Y^\sigma} Y_b^\sigma - \frac{\partial \xi_p^w(X)}{\partial X^b} Y_w^p \right\} \vartheta^p$$

и системе конечных соотношений

$$Y_b^p \xi_p^b(X) = \eta_p^p(Y).$$

Если исходные объекты X^b и Y^p линейные, то система частных производных $Y_b^p = \partial Y^p / \partial X^b$ определяет тензор без присоединения компонент исходных объектов.

Согласно этой лемме система величин $V_{\alpha}^{ij} = \partial \ln I / \partial \Lambda_{ij}^{\alpha}$ определяет тензор, и система дифференциальных уравнений этого тензора имеет вид

$$dV_{\alpha}^{ij} + V_{\alpha}^{ik} \omega_k^j + V_{\alpha}^{kj} \omega_k^i - V_{\beta}^{ij} \omega_{\alpha}^{\beta} = V_{\alpha k}^{ij} \omega^k.$$

Ее продолжение дает систему дифференциальных уравнений для продолженного объекта $V_{\alpha k}^{ij}$

$$\begin{aligned} dV_{\alpha k}^{ij} + V_{\alpha k}^{il} \omega_l^j + V_{\alpha k}^{lj} \omega_l^i - V_{\alpha l}^{ij} \omega_k^l - V_{\beta k}^{ij} \omega_{\alpha}^{\beta} = \\ = -V_{\alpha}^{lj} \Lambda_{lk}^{\beta} \omega_{\beta}^l - V_{\alpha}^{il} \Lambda_{lk}^{\beta} \omega_{\beta}^j - V_{\beta}^{ij} \Lambda_{lk}^{\beta} \omega_{\alpha}^l + V_{\alpha k l}^{ij} \omega^l. \end{aligned}$$

6. Всякое оснащение рассматриваемой n -мерной поверхности можно определить как поле $(N-n)$ -мерной плоскости, натянутой на $(N-n)$ векторов

$$\vec{v}_{\alpha} = e_{\alpha} + v_{\alpha}^i e_i,$$

где v_{α}^i — объект оснащения, система дифференциальных уравнений которой имеет вид

$$dv_{\alpha}^i + v_{\alpha}^k \omega_k^i - v_{\beta}^i \omega_{\alpha}^{\beta} = -\omega_{\alpha}^i + v_{\alpha k}^i \omega^k.$$

Эта система характеризует независимость плоскости, натянутой на вектор \vec{v}_{α} , от выбора репера первого порядка.

Оснащение будет инвариантным (внутренне присоединенным к поверхности) тогда и только тогда, когда объект оснащения v_α^i будет охвачен фундаментальными объектами поверхности.

Для построения инвариантного оснащения поверхности введем вспомогательный тензор

$$M_{\alpha j}^{i\beta} = \delta_\alpha^\beta \delta_j^i + \frac{1}{N} R_{jk}^\gamma (V_\gamma^{ik} \delta_\alpha^\beta - V_\alpha^{ik} \delta_\gamma^\beta).$$

В неособых случаях этот тензор не вырождается и обладает обратным тензором $W_{\alpha j}^{i\beta}$, связанным с ним соотношениями

$$M_{\alpha j}^{i\beta} W_{\beta k}^{l\gamma} = \delta_\alpha^\gamma \delta_k^l, \quad W_{\alpha j}^{i\beta} M_{\beta k}^{l\gamma} = \delta_\alpha^\gamma \delta_k^l.$$

Непосредственно проверяется, что инвариантное оснащение рассматриваемой n -мерной поверхности в общем случае определяется объектом

$$v_\alpha^i = \frac{1}{N} W_{\alpha k}^{i\gamma} \left\{ V_\gamma^{kl} + \frac{1}{2N-n} I_l V_\gamma^{lk} \right\}.$$

В случае отсутствия кручения у объемлющего пространства

$$R_{ij}^\alpha = 0, \quad \Lambda_{ij}^\alpha = \Lambda_{ji}^\alpha = a_{ij}^\alpha, \quad W_{\alpha j}^{i\beta} = \delta_j^\beta \delta_\alpha^i,$$

объект инвариантного оснащения принимает более простой вид:

$$v_\alpha^i = \frac{1}{N} \left\{ V_{\alpha l}^{il} + \frac{1}{2N-n} I_l V_\alpha^{li} \right\}.$$

7. Полученное инвариантное оснащение поверхности определяет на ней внутреннюю аффинную связность при помощи форм связности

$$\tilde{\omega}^i, \quad \tilde{\omega}_j^i = \omega_j^i + \Gamma_{jk}^i \omega^k,$$

где Γ_{jk}^i — компоненты связности, определенные формулами

$$\Gamma_{jk}^i = -v_\alpha^i \Lambda_{ik}^\alpha.$$

Эта связность определяется геометрически путем проектирования образа соседней касательной плоскости в исходном локальном пространстве на исходную касательную плоскость параллельно нормали $\{v_\alpha^i\}$ в исходной точке.

Поступило
9 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Е. Либер, ДАН, 85, № 1 (1952); Научн. ежегодн. Саратовск. унив. (1954); Диссертация, МГУ, 1957. ² П. И. Швейкин, Тр. Всесоюзн. матем. съезда, 1, 1956, стр. 175; ДАН, 121, № 5 (1958). ³ Г. Ф. Лаптев, Тр. Московск. матем. общ., 2, 275 (1953). ⁴ Г. Ф. Лаптев, ДАН, 41, № 8 (1943).

В. И. ЛЕБЕДЕВ

О КОНЕЧНОРАЗНОСТНОМ АНАЛОГЕ ЗАДАЧИ НЕЙМАНА

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 16 II 1959)

В настоящей заметке строится разностный аналог задачи Неймана. Этому вопросу посвящены работы ⁽²⁻⁴⁾, авторы которых строят различные граничные разностные операторы, аппроксимирующие локально граничное условие. Как правило, левые части этих операторов получаются сложными, существенно зависящими от характеристик границы области. При этом, хотя точность аппроксимации по степеням h дается достаточная, совершенно не исследуется вопрос о разрешимости полученной системы уравнений, определитель которой равен нулю. Последнее важно, так как, например, рассматривая разностный аналог задачи Неймана, решением которой в круге $r \leq 1$ будет функция $u_n(r, \varphi) = r^2 \cos 2\varphi + n^{-1/4} r^n \cos n\varphi$, мы можем выбирать так узлы сетки и величину n , что системы уравнений типа упомянутых со сколь угодно точной локальной аппроксимацией граничного условия будут противоречивы, а отбрасывание одного уравнения из этих систем и решение оставшихся уравнений даст очень грубое приближение.

Мы будем требовать удовлетворения граничному условию в слабом смысле ^(1, 5), что представляет собой правильное и вполне обоснованное ослабление обычного краевого условия, которое в своем буквальном понимании может оказаться невыполненным. Это дает возможность правильно учитывать сильно осциллирующие на границе области функции.

Итак, пусть ищется функция $u(x_1, x_2, \dots, x_n)$, являющаяся решением в области $\Omega(x_1, x_2, \dots, x_n)$ n -мерного пространства $R_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$ уравнения

$$\Delta u = f, \quad (1)$$

удовлетворяющим на границе S области Ω краевому условию:

$$\frac{\partial u}{\partial n} \Big|_S = \varphi. \quad (2)$$

Пусть $f \in L_2(\Omega)$, $\varphi \in L_2(S)$, область Ω звездного типа $\int_{\Omega} f d\Omega = \int_S \varphi dS$. Пусть существует обобщенное решение поставленной задачи, т. е. такая функция $u(x) \in W_2^{(1)}(\Omega)$, что при любой функции $\Phi(x) \in W_2^{(1)}(\Omega)$ выполняется интегральное тождество

$$\int_{\Omega} \sum_{i=1}^n \frac{\partial u}{\partial x_i} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} d\Omega = \int_S \varphi \Phi dS - \int_{\Omega} f \Phi d\Omega. \quad (3)$$

Кроме того, потребуем, чтобы $\int_{\Omega} u d\Omega = 0$.

Заметим, что тогда

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{S_\varepsilon} \frac{\partial u}{\partial n_\varepsilon} \Phi dS_\varepsilon = \int_S \varphi \Phi dS, \quad (4)$$

где S_ε — последовательность поверхностей, стремящаяся изнутри области Ω к поверхности S ; ε — расстояние между S и S_ε ; n_ε — нормаль к S_ε (1, 5).

Разобьем пространство $R_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$ плоскостями $x_i = k_i h$, $i = 1, 2, \dots, n$, где k_i — целые числа, на кубы $\Omega_{k_1 k_2 \dots k_n}$, координаты точек которых определяются неравенствами $k_i h \leq x_i \leq (k_i + 1)h$, $i = 1, 2, \dots, n$. Точки с координатами $(k_1 h, k_2 h, \dots, k_n h)$ назовем узлами сетки. Обозначим через Ω_h область, составленную из кубов $\Omega_{k_1 k_2 \dots k_n}$, принадлежащих Ω ; граничную поверхность Ω_h обозначим через S_h . Положим $u_{x_i}(x_i + h/2) = h^{-1}(u(x_i + h) - u(x_i))$.

Во внутренних узлах сетки уравнение (1) заменим обычной аппроксимацией уравнения Лапласа

$$\Delta_h u = f_h, \quad (5)$$

где f_h — некоторое приближение функции f . Определим на поверхности S_h выражение, которое будет играть роль аналога нормальной производной. Пусть узел сетки $x_0 \in S_h$ и на расстоянии h от точки x_0 лежат k внутренних узлов сетки: x_j , $j = 1, 2, \dots, k$ (такую точку x_0 мы будем называть точкой типа k); тогда положим:

$$l_h(u) = h^{-1} \left(k u(x_0) - \sum_{j=1}^k u(x_j) \right) = \varphi_h. \quad (6)$$

Пусть функция φ_h задана на S_h , тогда справедлива

Теорема. Для разрешимости системы уравнений (5), (6) необходимо и достаточно, чтобы

$$h^n \sum_{\Omega_h} f_h = h^{n-1} \sum_{S_h} \varphi_h. \quad (7)$$

Для доказательства напомним разностный аналог формулы Грина, справедливой для любой гладкой функции Φ :

$$h^n \sum_{\Omega_h} u_{x_i} \Phi_{x_i} = h^{n-1} \sum_{S_h} l_h(u) \Phi - h^n \sum_{\Omega_h} \Delta_h u \Phi. \quad (8)$$

Необходимость. Пусть u — решение; берем в формуле (8) $\Phi \equiv 1$, тогда получаем необходимость условия (7).

Достаточность. Полагая в формуле (8) $\Phi = u$, получаем, что однородная система имеет лишь одно нетривиальное линейно независимое решение, равное постоянной, оно является решением и сопряженной однородной системы, а так как правые части нашей системы ортогональны постоянной, то, следовательно, она разрешима.

Ниже для простоты разберем лишь два случая: 1) $\frac{\partial u}{\partial n} \Big|_S = 0$; 2) $f = 0$.

1) В этом случае за функцию f_h берем такое приближение функции f , чтобы $h^n \sum_{\Omega_h} f_h = 0$, полагаем $l_h(u) = 0$ на S_h и требуем, чтобы $h^n \sum_{\Omega_h} u = 0$.

Тогда, полагая в формуле (8) $\Phi = u$, получаем оценку для u , из которой следует слабая сходимость в $W_2^{(1)}$ при $h \rightarrow 0$ последовательности u_h по любой строго внутренней подобласти Ω' области Ω , а затем на основании формул (4), (8) доказываем, что предельная функция $u(x_1, x_2, \dots, x_n)$ является обобщенным решением нашей задачи.

2) Ограничиваясь для большей наглядности случаями $n = 2$ и $n = 3$ выясним вопрос о задании функции φ_h на S_h .

$n = 2$. Как известно ⁽⁹⁾, для двумерной односвязной области Ω задача Неймана сводится к задаче Дирихле. Допустим, что существует решение $u(x_1, x_2)$ задачи Неймана, имеющее вместе с первыми производными непрерывное продолжение на $\bar{\Omega}$. Построим на $\bar{\Omega}$ функцию $v(x_1, x_2)$, удовлетворяющую уравнениям

$$\frac{\partial u}{\partial x_1} = \frac{\partial v}{\partial x_2}, \quad \frac{\partial u}{\partial x_2} = -\frac{\partial v}{\partial x_1}; \quad (9)$$

тогда

$$\frac{\partial u}{\partial n} \Big|_S = \frac{\partial v}{\partial s} \Big|_S, \quad v(s) = v(s_0) + \int_{s_0}^s \varphi(s) ds,$$

где $\partial/\partial s$ — производная по касательной к границе области, ds — элемент длины границы S .

Построим, как и раньше, сетку для функции u , а функцию v определим в центре каждого квадрата $\Omega_{h_1 h_2} \in \Omega_h$; из этого множества точек выделим множество S'_h граничных точек s'_k , спроектируем точки s'_k на S проекции их обозначим через s_k .

Заменим систему (9) в Ω_h разностными уравнениями

$$u_{x_1} = v_{x_2}, \quad u_{x_2} = -v_{x_1}. \quad (10)$$

Тогда получим, что $\Delta_h v = 0$; функцию v на S'_h в точке s'_k полагаем равной $\int_{s_0}^{s_k} \varphi ds$. Отсюда для функции u получаем

$$\Delta_h u = 0 \quad (11)$$

при следующих граничных условиях на S'_h .

Для точки типа 1, если точки x_0, x_1, s'_k, s'_{k-1} имеют, например, соответственно координаты $(x_{01}, x_{02}), (x_{01} - h, x_{02}), (x_{01} - 1/2 h, x_{02} + 1/2 h), (x_{01} - 1/2 h, x_{02} + 1/2 h)$, то

$$h^{-1}(u(x_0) - u(x_1)) = h^{-1}(v(s'_k) - v(s'_{k-1})) = h^{-1} \int_{s_{k-1}}^{s_k} \varphi dS. \quad (12^1)$$

Для точки типа 2, если точки $x_0, x_1, x_2, s'_k, s'_{k-1}$ имеют соответственно координаты $(x_{01}, x_{02}), (x_{01} - h, x_{02}), (x_{01}, x_{02} - h), (x_{01} - 1/2 h, x_{02} + 1/2 h), (x_{01} + 1/2 h, x_{02} - 1/2 h)$, то

$$h^{-1}(2u(x_0) - u(x_1) - u(x_2)) = h^{-1}(v(s'_k) - v(s'_{k-1})) = h^{-1} \int_{s_{k-1}}^{s_k} \varphi dS. \quad (12^2)$$

Аналогичные выражения имеют место для других точек S_h .

Разностная схема (11), (12¹), (12²) удобна для итераций, так как, переходя от функции u к функции v и итерируя v , мы получим скорость сходимости итераций как для разностной задачи Дирихле.

$n = 3$. В этом случае используем метод ортогональных проекций ^(1, 8)

Граничное условие задачи определим так: задан вектор $\mathbf{v} = \text{rot } \vec{\phi} \in J_1$, требуется найти проекцию этого вектора на подпространство G_1 ⁽¹⁰⁾. Мы потребуем достаточной гладкости вектора $\vec{\phi}$. В области Ω проведем постро-

ия работ ^(6,7) (далее используются обозначения этих работ). На множестве $\bar{\Omega}_{1h}$ определим вектор $v_h = \text{rot}_h \vec{\phi} \in J_{1h}$ и решением разностной задачи Неймана будем считать проекцию $(\text{grad}_h u)$ этого вектора на подпространство G_{1h} . Пусть $v_h = \text{grad}_h u + \text{rot}_h \vec{\phi}_0$, где $\text{rot}_h \vec{\phi}_0 \in J_{0h}$. Перенумеруем точки множества $\bar{\Omega}_{2h}$ индексами $1, 2, \dots, N$ и за функцию φ_i возьмем функцию, равную единице в i -й точке и нулю в остальных. Тогда для определения $\text{grad}_h u$ имеем N равенств:

$$(\text{grad}_h u, \text{grad}_h \varphi_i)_{1h} = (\text{rot}_h \vec{\phi}, \text{grad}_h \varphi_i)_{1h}, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (13)$$

Отсюда получаем, что для точек множества Ω_{2h} $\Delta_{2h} u = 0$, а для граничных точек множества $\bar{\Omega}_{2h}$: для точки типа 1, если точки x_0, x_1 имеют, например, соответственно координаты (x_{01}, x_{02}, x_{03}) , $(x_{01} - 2h, x_{02}, x_{03})$, то

$$h^{-1}(u(x_0) - u(x_1)) = \text{rot}_{hx_1} \vec{\phi}(x_{01} - h, x_{02}, x_{03});$$

для точки типа 2, если точки x_0, x_1, x_2 имеют соответственно координаты (x_{01}, x_{02}, x_{03}) , $(x_{01} - 2h, x_{02}, x_{03})$, $(x_{01}, x_{02} - 2h, x_{03})$, то

$$\begin{aligned} h^{-1}(2u(x_0) - u(x_1) - u(x_2)) = \\ = \text{rot}_{hx_1} \vec{\phi}(x_{01} - h, x_{02}, x_{03}) + \text{rot}_{hx_2} \vec{\phi}(x_{01}, x_{02} - h, x_{03}); \end{aligned}$$

для точки типа 3, если точки x_0, x_1, x_2, x_3 имеют соответственно координаты (x_{01}, x_{02}, x_{03}) , $(x_{01} - 2h, x_{02}, x_{03})$, $(x_{01}, x_{02} - 2h, x_{03})$, $(x_{01}, x_{02}, x_{03} - 2h)$, то

$$\begin{aligned} h^{-1}(3u(x_0) - u(x_1) - u(x_2) - u(x_3)) = \text{rot}_{hx_1} \vec{\phi}(x_{01} - h, x_{02}, x_{03}) + \\ + \text{rot}_{hx_2} \vec{\phi}(x_{01}, x_{02} - h, x_{03}) + \text{rot}_{hx_3} \vec{\phi}(x_{01}, x_{02}, x_{03} - h); \end{aligned}$$

здесь $\text{rot}_{hx_i} \vec{\phi}$ — проекция $\text{rot}_h \vec{\phi}$ на ось x_i .

Аналогичные выражения имеют место для других граничных точек. Заметим, что в обоих последних случаях порядок аппроксимации без учета сноса граничных условий $O(h^2)$. Указанный метод можно развить и для эллиптических уравнений с переменными коэффициентами, если на границе области задана конормальная производная от решения.

Поступило
24 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. И. Вишик, ДАН, **56**, № 2 (1947). ² Е. А. Волков, ДАН, **102**, № 3 (1955). ³ R. V. Viswanathan, Math. Tables and other Aids Computation, **10**, № 58 (1957). ⁴ W. Uhlmann, Zs. angew. Math. u. Mech., **38**, Н. 5/6 (1958). ⁵ Р. Курант, Д. Гильберт, Методы математической физики, **2**, гл. VII, М.—Л., 1945. ⁶ В. И. Лебедев, ДАН, **113**, № 6 (1957). ⁷ В. И. Лебедев, Изв. АН СССР, сер. матем., **22**, № 5 (1958). ⁸ С. Г. Михлин, Вариационные методы в математической физике, 1957. ⁹ И. Г. Петровский, Лекции по уравнениям с частными производными, 1950. ¹⁰ С. Л. Соболев, Изв. АН СССР, сер. матем., **18**, № 1 (1954).

О. Б. ЛУПАНОВ

ОБ АСИМПТОТИЧЕСКИХ ОЦЕНКАХ ЧИСЛА ГРАФОВ С n РЕБРАМИ

(Представлено академиком М. В. Келдышем 6 II 1959)

При многих рассматриваниях, связанных с оценками сложности управляющих систем, приходится использовать асимптотические оценки числа графов и сетей, обладающих теми или иными свойствами. Кроме того, этот вопрос представляет самостоятельный интерес.

В работах ⁽¹⁻⁴⁾ были получены для числа неизоморфных графов с n ребрами верхние оценки вида $(C_1 n)^n$, в работе ⁽²⁾ — нижняя оценка вида $(D \frac{n}{\ln^2 n})^n$, а в работе ⁽⁵⁾ — нижняя оценка такого же вида для числа неразложимых сетей ⁽⁷⁾ для некоторой последовательности n_k , где C_1, D — некоторые константы. Ф. Я. Ветухновским ⁽⁶⁾ построено семейство неразложимых сетей, содержащее более $(\frac{1}{2e} \frac{n}{\ln^2 n})^n$ сетей с n ребрами.

В данной заметке получаются асимптотические выражения для:
1) корня n -й степени из числа неизоморфных графов с n ребрами;
2) среднего числа вершин в таких графах; 3) средней степени вершин в них.

Используемые здесь понятия из теории графов введены, например, в работах ⁽⁷⁻⁹⁾.

Пусть \mathfrak{G} — множество всех графов без изолированных вершин; $\mathfrak{G}^1, \mathfrak{G}^2, \mathfrak{G}^3$ — подмножества этого множества, состоящие, соответственно, из связных графов, графов без параллельных ребер, графов без петель. Введем обозначения:

$$\mathfrak{G}_0^i = \mathfrak{G}^i, \quad \mathfrak{G}_1^i = \mathfrak{G} \quad (i = 1, 2, 3);$$

$$\mathfrak{G}_{\delta_1, \delta_2, \delta_3} = \mathfrak{G}_{\delta_1}^1 \cap \mathfrak{G}_{\delta_2}^2 \cap \mathfrak{G}_{\delta_3}^3 \quad (\delta_i = 0, 1 \text{ при } i = 1, 2, 3).$$

Например, $\mathfrak{G}_{1,1,1} = \mathfrak{G}$, а $\mathfrak{G}_{0,1,0}$ есть множество всех связных графов без петель. Пусть $\mathfrak{G}_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n)$ — множество графов из $\mathfrak{G}_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}$, имеющих n ребер, и $G_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n)$ — число элементов в $\mathfrak{G}_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n)$.

Теорема 1.

$$G_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n) = \left(\frac{2}{e} \frac{n}{\ln^2 n} \gamma_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n) \right)^n,$$

где *

$$\frac{2 \ln \ln n}{\ln n} \leq \gamma_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n) - 1 \leq \frac{4 \ln \ln n}{\ln n}.$$

* Здесь $\alpha \leq \beta$ означает, что $\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\alpha}{\beta} \leq 1$.

Следствие.

$$\sqrt[n]{G_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n)} \sim \frac{2}{e} \frac{n}{\ln^2 n}.$$

Теорема 2. Доля графов из $\mathfrak{G}_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n)$, имеющих k вершин, причем

$$\left| k - \frac{2n}{\ln n} \right| > \frac{Cn (\ln \ln n)^{1/2}}{(\ln n)^{3/2}},$$

стремится к 0 с ростом n (здесь C — некоторая фиксированная константа).

Такие же оценки справедливы для сетей (т. е. графов, в которых выделены некоторые подмножества вершин).

Из этих теорем следует, что почти все графы из $\mathfrak{G}_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n)$ имеют приблизительно $\frac{2n}{\ln n}$ вершин и что средняя степень (т. е. среднее арифметическое числа ребер, исходящих для одной вершины) этого большинства графов асимптотически равна $\ln n$.

В частности, справедливы следующие утверждения:

1. Пусть B_G — число вершин графа G и

$$B_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n) = \frac{1}{G_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n)} \sum_{G \in \mathfrak{G}_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n)} B_G.$$

Тогда

$$B_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n) \sim \frac{2n}{\ln n}.$$

2. Пусть P_G — средняя степень графа G и

$$P_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n) = \frac{1}{G_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n)} \sum_{G \in \mathfrak{G}_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n)} P_G.$$

Тогда

$$P_{\delta_1, \delta_2, \delta_3}(n) \sim \ln n.$$

Доказательство теорем 1 и 2 опирается на следующие два основных факта:

1. Пусть $G(n, k)$ — число неизоморфных графов из $\mathfrak{G}_{0,0,0}(n)$, имеющих k ребер.

Лемма 1.

$$G(n, k) \leq k^2 \left(\frac{e}{2}\right)^n 8^k \left(\frac{k^2}{n}\right)^{n-k}.$$

2. Пусть $\mathfrak{G}^{p,q,r}$ — класс графов, обладающих следующими свойствами:

1) вершины каждого графа разбиваются на p попарно непересекающихся классов, так что никакие две вершины одного класса не соединены ребром;

2) каждый класс содержит q вершин (некоторые вершины могут быть изолированными);

3) для любых двух классов вершин имеются в графе ровно r ребер, соединяющих вершины одного из этих классов с вершинами другого.

Заметим, что каждый граф из $\mathfrak{G}^{p,q,r}$ имеет $\frac{p(p-1)r}{2}$ ребер и pq вершин.

Эти классы являются обобщениями классов, рассмотренных Гилбертом для получения нижней оценки числа графов (2). Графы из $\mathfrak{G}^{p,q,r}$ при $p=2$,

если из них удалить изолированные вершины, совпадают с графами Гилберта.

Пусть $G^{p,q,r}$ — число графов из $\mathfrak{G}^{p,q,r}$.

Лемма 2.

$$G^{p,q,r} \geq \frac{q^{r(p-1)p}}{p^{pq}(q!)^p (r!)^{\frac{p(p-1)}{2}}}.$$

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
29 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Е. Шеннон, BSTJ, 28, № 1, 59 (1949). ² Е. N. Gilbert, BSTJ, 3, № 3, 668 (1951). ³ Г. Н. Поваров, ДАН, 100, № 5, 909 (1955). ⁴ О. Б. Лупанов, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 51, 158 (1958). ⁵ Р. Е. Кричевский, ДАН, 126, № 6 (1959). ⁶ Ф. Я. Ветухновский, ДАН, 123, № 3, 391 (1958). ⁷ Б. А. Трахтенброт, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 51, 2 (1958). ⁸ D. König, Theorie der endlichen und unendlichen Graphen, Leipzig, 1936. ⁹ Л. Д. Кудрявцев, Усп. матем. наук, 3, № 4, 80 (1948).

В. Б. МЕЛАМЕД

О ВЫЧИСЛЕНИИ ИНДЕКСА НЕПОДВИЖНОЙ ТОЧКИ ВПОЛНЕ НЕПРЕРЫВНОГО ВЕКТОРНОГО ПОЛЯ

(Представлено академиком П. С. Александровым 20 II 1959)

Вычисление индекса неподвижной точки вполне непрерывного векторного поля играет важную роль во многих задачах нелинейного функционального анализа (см. (1), в применяемой ниже терминологии мы также следуем М. А. Красносельскому). Фактическое вычисление индекса в случае, когда линейризованное поле вырождено, требует преодоления значительных трудностей. В связи с этим представляют интерес различные условия, при которых индекс может быть вычислен по некоторой общей схеме.

1. Пусть A — вполне непрерывный оператор, действующий в некотором вещественном банаховом пространстве E . Предположим, что $A0 = 0$ и что в нуле пространства E оператор A имеет производную Фреше, равную B . Оператор B будет вполне непрерывным; всюду в дальнейшем предполагается, что 1 является собственным значением оператора B .

Согласно теории Рисса (2) пространство E представимо в виде суммы двух инвариантных для B подпространств: конечномерного E_1 , соответствующего собственному значению 1, и E_2 , в котором B не имеет 1 собственным значением. Будем предполагать, что E_1 состоит только из собственных векторов оператора B .

Для каждого элемента $\varphi \in E$ справедливо разложение $\varphi = x + y$, где $x \in E_1$ и $y \in E_2$. Обозначим через P оператор проектирования на подпространство E_1 , определенный равенством $P\varphi = x$.

Допустим, что оператор A в некоторой окрестности нуля пространства E представим в виде

$$A\varphi = B\varphi + C_n\varphi + C_{n+1}\varphi + \dots + C_{n+k}\varphi + D\varphi, \quad (1)$$

где C_i — операторы i -го порядка, т. е. такие операторы, что

$$C_i(\alpha\varphi) = \alpha^i C_i\varphi, \quad \|C_i\varphi - C_i\psi\| \leq M \max \{\|\varphi\|^{i-1}, \|\psi\|^{i-1}\} \|\varphi - \psi\|,$$

а остаток D является оператором высшего чем $n + k$ порядка малости:

$$\lim_{\|\varphi\| \rightarrow 0} \|D\varphi\| \cdot \|\varphi\|^{-n-k} = 0.$$

Индекс нулевой неподвижной точки векторного поля $\varphi \rightarrow A\varphi$ или, что то же, индекс нулевого решения уравнения $\varphi = A\varphi$ обозначим через γ . В случае, когда 1 не является собственным значением линейного оператора B , индекс γ по абсолютной величине равен, как известно, единице. Для рассматриваемого нами вырожденного случая (когда 1 является собственным значением оператора B) метод для вычисления индекса был указан М. А. Красносельским (1), который предполагал, что значения $PC_n\varphi$

не равны нулю при $\varphi \in E_1$ и $\varphi \neq 0$. Оказывается, что этот метод может быть применен при более общих условиях.

Теорема 1. Пусть

$$PC_n x \equiv PC_{n+1} x \equiv \dots \equiv PC_{n+k-1} x \equiv 0 \quad (x \in E_1); \quad (2)$$

$$PC_{n+k} x \neq 0 \quad (x \in E_1, x \neq 0). \quad (3)$$

Пусть

$$k < n - 1. \quad (4)$$

Тогда нуль является изолированным решением уравнения $\varphi = A\varphi$, причем

$$\gamma = (-1)^\beta \gamma_1, \quad (5)$$

где β — сумма кратностей собственных значений операторов B , больших, чем 1, а γ_1 — вращение векторного поля $-PC_{n+k} x$ на единичной сфере пространства E_1 .

Как показывают простые примеры, условие (4) необходимо для справедливости теоремы 1.

2. Для применения теоремы 1 нужно знать, что E_1 состоит только из собственных векторов, и нужно уметь конструировать оператор P . Пусть e_1, \dots, e_s — собственные векторы оператора B , соответствующие собственному значению, равному 1, а e_1^*, \dots, e_s^* — собственные векторы сопряженного оператора B^* (действующего в сопряженном пространстве E^*), соответствующие тому же собственному значению. Необходимым и достаточным условием, при котором E_1 состоит только из собственных векторов оператора B , является отличие от нуля определителя $|a_{ij}|$, где $a_{ij} = (e_i, e_j^*)$. Проекционный оператор P определяется равенством (если $(e_i, e_j^*) = \delta_{ij}$):

$$Pf = \sum_{i=1}^s (f, e_i^*) e_i. \quad (6)$$

Поэтому условие (2) можно записать в виде

$$(C_i \varphi, e_j^*) = 0 \quad (i = n, \dots, n+k-1; j = 1, \dots, s; \varphi \in E_1). \quad (7)$$

Условие (3) равносильно тому, что система

$$\left(C_{n+k} \sum_{i=1}^s \xi_i e_i, e_j^* \right) = 0 \quad (j = 1, \dots, s) \quad (8)$$

не имеет решений, отличных от тривиального нулевого (обычно систему (8) — это система алгебраических однородных уравнений; условия отсутствия нетривиальных решений в этом случае известны — см., например, (3)).

Условия теоремы 1 (в виде, например, (7) и (8)) можно конкретизировать для различных нелинейных интегральных уравнений. Ограничимся одним примером. Пусть

$$A\varphi(t) = \int_a^b R[t, \tau, \varphi(\tau)] d\tau, \quad (9)$$

где

$$R(t, \tau, u) = R_1(t, \tau)u + \sum_{i=-n}^{n+k} R_i(t, \tau)u^i + D(t, \tau, u), \quad (10)$$

причем функция $D(t, \tau, u)$ непрерывна по u ,

$$|D(t, \tau, u)| \leq R_{n+k}(t, \tau) |u|^{n+k+1} \quad (11)$$

и все ядра $R_i(t, \tau)$ суммируемы с некоторой степенью $p > n+k+1$. Тогда оператор (9) действует и вполне непрерывен (см. (1)) в простран-

стве \mathcal{L}_p ; для него справедливо представление (1), в котором

$$B\varphi(t) = \int_a^b R_1(t, \tau) \varphi(\tau) d\tau, \quad C_i \varphi(t) = \int_a^b R_i(t, \tau) \varphi^i(\tau) d\tau, \quad (12)$$

$$D\varphi(t) = \int_a^b D[t, \tau, \varphi(\tau)] d\tau.$$

3. Теорема 1 по известным схемам может быть применена при обосновании сходимости приближенных методов (типа метода Галеркина) решения нелинейных уравнений, для исследования спектров нелинейных операторов, для установления корректности различных задач по отношению к малым возмущениям уравнений, при исследовании точек бифуркации т. д. Приведем одну теорему о точках бифуркации.

Теорема 2. Пусть выполнены условия теоремы 1. Пусть $\gamma_1 \neq 1$. Тогда число 1 является точкой бифуркации нелинейного оператора A , причем собственные векторы φ_μ ($\varphi_\mu = \mu A \varphi_\mu$) непрерывной ветви, отвечающей точке бифуркации 1, удовлетворяют условию

$$\|\varphi_\mu\| = O\left(|\mu - 1|^{\frac{1}{n+k-1}}\right). \quad (13)$$

4. Способ, примененный нами при доказательстве теоремы 1, может быть использован для вычисления вращения на сферах большого радиуса некоторых вполне непрерывных векторных полей, асимптотически линейных на бесконечности.

Пусть вполне непрерывный оператор A определен во всем пространстве E , причем

$$A\varphi = B\varphi + C_1\varphi + C_2\varphi + \dots + C_k\varphi + D\varphi, \quad (14)$$

где B — линейный вполне непрерывный оператор, операторы C_i удовлетворяют условиям

$$C_i(\alpha\varphi) = \alpha^{r_i} C_i\varphi, \quad \|C_i\varphi - C_i\psi\| \leq M \|\varphi - \psi\|^{r_i}, \quad (15)$$

оператор $D\varphi$ — условию

$$\lim_{\|\varphi\| \rightarrow \infty} \|D\varphi\| \cdot \|\varphi\|^{-r_k} = 0. \quad (16)$$

Будем предполагать, что

$$1 > r_1 > r_2 > \dots > r_k > r_{k+1} > 0, \quad (17)$$

причем r_i ($i = 1, \dots, k$) — дроби с нечетными знаменателями.

Будем считать, как и в п. 1, что 1 является собственным значением оператора B и что соответствующее инвариантное подпространство E_1 состоит только из собственных векторов оператора B . Через P обозначим оператор проектирования на E_1 , определенный так же, как в п. 1.

Теорема 3. Пусть

$$PC_1x \equiv PC_2x \equiv \dots \equiv PC_{k-1}x \equiv 0 \quad (x \in E_1); \quad (18)$$

$$PC_kx \neq 0 \quad (x \in E_1, x \neq 0). \quad (19)$$

Пусть

$$r_1^2 < r_k. \quad (20)$$

Тогда векторное поле $\varphi - A\varphi$ на сферах большого радиуса не имеет нулевых векторов и вращение его равно $(-1)^\beta \gamma_1$, где β — сумма кратностей собственных значений оператора B , больших чем 1, а γ_1 — вращение векторного поля $PC_k x$ на единичной сфере пространства E_1 .

5. Рассмотрим снова интегральный оператор (9). Предположим, что непрерывное по u ядро $R(t, \tau, u)$ удовлетворяет неравенству

$$\left| R(t, \tau, u) - R_0(t, \tau)u - \sum_{i=1}^k R_i(t, \tau)u^{r_i} \right| \leq R_{k+1}(t, \tau)(1 + |u|^{r_{k+1}}), \quad (2)$$

где r_i — указанные выше числа, а все ядра $R_i(t, \tau)$ суммируемы с квадратом. В этих предположениях оператор (9) действует и вполне непрерывен в \mathcal{L}_2 ; он допускает представление (14), где операторы B , C_i и γ_i определяются естественным образом. Условия (18) и (19) могут быть выписаны в виде равенства нулю или отличия от нуля некоторых определенных интегралов.

6. Теореме 3 можно применить для доказательства теорем существования и для исследования асимптотических точек бифуркации.

Теорема 4. Пусть выполнены условия теоремы 3, и пусть $\gamma_1 \neq 1$. Тогда уравнение $\varphi = A\varphi$ имеет по крайней мере одно решение.

Теорема 5. Пусть выполнены условия теоремы 3, причем $\gamma_1 \neq 1$.

Тогда число 1 является асимптотической точкой бифуркации оператора A . Собственные векторы φ_μ из соответствующей непрерывной ветви собственных векторов удовлетворяют при этом неравенству

$$\|\varphi_\mu\|^{1-r_k} \geq \frac{\text{const}}{|1-\mu|}. \quad (2)$$

Омский педагогический
институт

Поступило
19 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Красносельский, Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений, 1956. ² Ф. Рисс, Усп. матем. наук, в. 1 (1936). ³ В. Ход Д. Пидо, Методы алгебраической геометрии, 1, ИЛ, 1954.

Л. Г. НЕМЦОВА

К ВОПРОСУ О НОМОГРАФИРОВАНИИ УРАВНЕНИЙ ТРЕТЬЕГО НОМОГРАФИЧЕСКОГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 9 II 1959)

Большую часть номограмм из выравненных точек, которые применяются на практике, составляют номограммы уравнений третьего номографического порядка. Поэтому оправдано то внимание, которое уделяется этому виду номограмм в теоретических работах. В последнее время достигнуты значительные успехи в использовании полученных теоретических результатов для решения задач практической номографии. В работе М. В. Пентковского ⁽¹⁾ дан эффективный метод построения таких номограмм. В работе Г. Е. Джемс-Леви ⁽²⁾ изучена полная группа непроективных преобразований номограмм уравнений третьего номографического порядка.

Целью настоящей работы является установление геометрического смысла параметров непроективного преобразования и использование их для улучшения номограмм.

Рассмотрим уравнение

$$\bar{X}(x) + \bar{Y}(y) = \bar{Z}(z). \quad (1)$$

Преобразуем это уравнение так, чтобы функция $Z(z)$ изменялась от нуля до единицы. Для этого выполним линейное преобразование

$$\bar{a}\bar{Z}(z) + \bar{b} = \bar{a}\bar{X}(x) + [\bar{a}\bar{Y}(y) + \bar{b}] \quad (2)$$

и обозначим

$$\bar{a}\bar{Z}(z) + \bar{b} = Z(z), \quad \bar{a}\bar{X}(x) = X(x), \quad \bar{a}\bar{Y}(y) + \bar{b} = Y(y), \quad (3)$$

где

$$\bar{a} = \frac{1}{\bar{Z}(z_2) - \bar{Z}(z_1)}, \quad \bar{b} = -\frac{\bar{Z}(z_1)}{\bar{Z}(z_2) - \bar{Z}(z_1)}. \quad (4)$$

В дальнейшем будем рассматривать данное уравнение уже в преобразованном виде:

$$X(x) + Y(y) = Z(z). \quad (5)$$

Известно ⁽²⁾, что для уравнения (5) могут быть построены номограммы с прямолинейной ответной шкалой переменной z , зависящей от одного непроективного параметра, причем функция $f(z)$ определяется обращением интеграла $Z(z) = \int \frac{df}{f^2 + k}$, откуда с точностью до проективного преобразования получается:

$$\text{если } k < 0, \quad \text{то } f(z) = e^{Z(z) \sqrt{-k}};$$

$$\text{если } k = 0, \quad \text{то } f(z) = Z(z);$$

$$\text{если } k > 0, \quad \text{то } f(z) = \operatorname{tg}[Z(z) \sqrt{k}].$$

Мы рассмотрим уравнение ответной шкалы для каждого случая в общей форме, содержащей все проективные параметры, т. е. в виде

$$v = \frac{ae^{Z(z)}\sqrt{-k} + b}{ce^{Z(z)}\sqrt{-k} + d}, \quad v = \frac{aZ(z) + b}{cZ(z) + d}, \quad v = \frac{a \operatorname{tg}[Z(z)\sqrt{k}] + b}{c \operatorname{tg}[Z(z)\sqrt{k}] + d}, \quad (6)$$

Концы рассматриваемой шкалы с пометками $z = z_1$, $z = z_2$ закрепим в точках $v = 0$, $v = 1$ и потребуем, чтобы точки шкалы z с пометками z_3, z_4 перешли в фиксированные точки (например, в точки с ординатами $v = 1/3$, $v = 2/3$). Таким образом группу возможных преобразований ответной шкалы разбиваем на две инвариантные подгруппы, соответствующие независимому изменению двух пометок, помещаемых в фиксированные точки.

Для определения параметров мы получим различные системы уравнений в зависимости от рассматриваемых значений k .

Случай $k < 0$. Система уравнений принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{ae^{Z(z_1)}\sqrt{-k} + b}{ce^{Z(z_1)}\sqrt{-k} + d} &= 0, & \frac{ae^{Z(z_2)}\sqrt{-k} + b}{ce^{Z(z_2)}\sqrt{-k} + d} &= 1, \\ \frac{ae^{Z(z_3)}\sqrt{-k} + b}{ce^{Z(z_3)}\sqrt{-k} + d} &= \frac{1}{3}, & \frac{ae^{Z(z_4)}\sqrt{-k} + b}{ce^{Z(z_4)}\sqrt{-k} + d} &= \frac{2}{3}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $Z(z_1) = 0$, $Z(z_2) = 1$.

Решая эту систему, получим соотношение, связывающее три переменных:

$$Z(z_4) = \frac{1}{\sqrt{-k}} \ln \frac{e^{\sqrt{-k}Z(z_3)} + 3e^{\sqrt{-k}} - 4e^{\sqrt{-k}(1+Z(z_3))}}{4 - e^{\sqrt{-k}} - 3e^{\sqrt{-k}Z(z_3)}}; \quad (8)$$

(для него можно построить сетчатую номограмму, чтобы по данным $Z(z_3)$, $Z(z_4)$ определять k), и следующие формулы для определения параметров

$$\begin{aligned} a &= e^{\sqrt{-k}Z(z_3)} - e^{\sqrt{-k}}, & b &= e^{\sqrt{-k}} - e^{\sqrt{-k}Z(z_3)}, & c &= 3e^{\sqrt{-k}Z(z_3)} - e^{\sqrt{-k}} - 2, \\ d &= 3e^{\sqrt{-k}} - 2e^{\sqrt{-k}(1+Z(z_3))} - e^{\sqrt{-k}Z(z_3)} \end{aligned} \quad (9)$$

Случай $k > 0$. Из системы

$$\begin{aligned} \frac{a \operatorname{tg}[Z(z_1)\sqrt{k}] + b}{c \operatorname{tg}[Z(z_1)\sqrt{k}] + d} &= 0, & \frac{a \operatorname{tg}[Z(z_2)\sqrt{k}] + b}{c \operatorname{tg}[Z(z_2)\sqrt{k}] + d} &= 1, \\ \frac{a \operatorname{tg}[Z(z_3)\sqrt{k}] + b}{c \operatorname{tg}[Z(z_3)\sqrt{k}] + d} &= \frac{1}{3}, & \frac{a \operatorname{tg}[Z(z_4)\sqrt{k}] + b}{c \operatorname{tg}[Z(z_4)\sqrt{k}] + d} &= \frac{2}{3}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $Z(z_1) = 0$, $Z(z_2) = 1$, получаем соотношение, разрешенное относительно $Z(z_4)$:

$$Z(z_4) = \frac{1}{\sqrt{k}} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{4 \operatorname{tg} \sqrt{k} \operatorname{tg}[Z(z_3)\sqrt{k}]}{\operatorname{tg} \sqrt{k} + 3 \operatorname{tg}[Z(z_3)\sqrt{k}]}. \quad (11)$$

Проективные параметры в этом случае определяются по формулам

$$b = 0, \quad a = \operatorname{tg} \sqrt{k} - \operatorname{tg}[Z(z_3)\sqrt{k}], \quad c = \operatorname{tg} \sqrt{k} - 3 \operatorname{tg}[Z(z_3)\sqrt{k}], \quad (12)$$

$$d = 2 \operatorname{tg} \sqrt{k} \operatorname{tg}[Z(z_3)\sqrt{k}].$$

Случай $k=0$ содержит только проективные параметры, которые определяются из системы

$$\frac{aZ(z_1)+b}{cZ(z_1)+d}=0, \quad \frac{aZ(z_2)+b}{cZ(z_2)+d}=1, \quad \frac{aZ(z_3)+b}{cZ(z_3)+d}=\frac{1}{3}, \quad \frac{aZ(z_4)+b}{cZ(z_4)+d}=\frac{2}{3}, \quad (13)$$

где $Z(z_1)=0$, $Z(z_2)=1$, откуда

$$a=1-Z(z_3), \quad b=0, \quad c=1-3Z(z_3), \quad d=2Z(z_3). \quad (14)$$

Так как уравнение ответной шкалы известно, то остальные шкалы строим по засечкам графически по методу Городского или аналитически по методу Джемс-Леви.

Поступило
9 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. В. Пентковский, Скелеты номограмм уравнений третьего номографического порядка, Изд. АН СССР, 1953. ² Г. Е. Джемс-Леви, Вычислит. матем., 4 (1959). ³ М. А. Городский, Уч. зап. МГУ, в. 28 (1939). ⁴ Г. Е. Джемс-Леви, Кандидатская диссертация, МГУ, 1955.

А. Я. ПРЕССМАН и О. С. БЕРЛЯНД

О ПОЛУЧЕНИИ АСИМПТОТИЧЕСКИХ ВЫРАЖЕНИЙ ДЛЯ НЕКОТОРОГО КЛАССА ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 23 II 1959)

Рассмотрим некоторую функцию $\phi(\lambda, x)$, заданную в виде интеграла, причем предполагаем, что подынтегральное выражение допускает выделение функции, аппроксимирующей некоторую δ -функцию Дирака:

$$\phi(\lambda, x) = \int_a^b \varphi(x, t) \delta(\lambda, t) dt,$$

где

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \delta(\lambda, t) = \delta(t - c), \quad a < c < b.$$

Переходя в правой части (1) к пределу при $\lambda \rightarrow 0$, получим справедливое для малых λ приближенное равенство

$$\phi(\lambda, x) \sim \int_a^b \varphi(x, t) \delta(t - c) dt = \varphi(x, c).$$

Порядок ошибки такого приближения оценивается с помощью второго члена формального разложения функции $\delta(\lambda, t)$ в символический ряд малым значениям параметра λ

$$\delta(\lambda, t) = \delta(t - c) + \lambda \delta'_\lambda(0, t) + \dots$$

Так, если $\delta(\lambda, t) = \frac{\nu^{\nu+1}}{\Gamma(\nu+1)} t^\nu e^{-\nu t} \Big|_{\nu=\frac{1}{\lambda}} \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} \delta(t-1)$ (1), то (3) примет

$$\begin{aligned} \delta(\lambda, t) &= \frac{\nu^{\nu+1}}{\Gamma(\nu+1)} t^\nu e^{-\nu t} \Big|_{\nu=\frac{1}{\lambda}} \simeq \delta(t-1) + \\ &+ \frac{1}{\nu} \lim_{\nu \rightarrow \infty} \left[\frac{\nu^{\nu+1}}{\Gamma(\nu+1)} t^\nu e^{-\nu t} (-\nu^2) \left(\frac{\nu+1}{\nu} + \ln t - t + \ln \nu - \frac{\Gamma'(\nu+1)}{\Gamma(\nu+1)} \right) \right]. \end{aligned}$$

Сравнивая выражение в квадратных скобках с

$$\delta''_t(\lambda, t) = \frac{\nu^{\nu+1}}{\Gamma(\nu+1)} t^\nu e^{-\nu t} (\nu^2) \left[\frac{\left(1 - \frac{1}{\nu}\right)}{t^2} - \frac{2}{t} + 1 \right]_{\nu=\frac{1}{\lambda}}$$

($\lim_{\lambda \rightarrow 0} \delta''(\lambda, t) = \delta''(t-1)$) и переходя в (4) к пределу при $\lambda \rightarrow 0$ или $\nu \rightarrow \infty$

→ ∞, получим

$$\begin{aligned}\delta(\lambda, t) &\sim \delta(t-1) - \frac{1}{v} \delta''(t-1) t^2 \frac{1 + \ln t - t}{(1-t)^2} = \\ &= \delta(t-1) - \frac{1}{12v} \delta^{(4)}(t-1) t^2 (1 + \ln t - t),\end{aligned}\quad (5)$$

как $\frac{\delta''(t-1)}{(t-1)^2} = \frac{2!}{4!} \delta^{(4)}(t-1)$ (см. (1)).

Подставляя (5) в (1), на основании фильтрующего свойства δ -функции и ее производных имеем

$$\begin{aligned}\dot{\phi}(\lambda, x) &= \int_a^b \phi(x, t) \delta(\lambda, t) dt \sim \\ &\sim \int_a^b \phi(x, t) \delta(t-1) dt - \frac{1}{12v} \int_a^b \phi(x, t) t^2 (1 + \ln t - t) \delta^{(4)}(t-1) dt = \\ &= \phi(x, t)|_{t=1} - \frac{1}{12v} \frac{d^{(4)}}{(dt)^4} [\phi(x, t) t^2 (1 + \ln t - t)]_{t=1}.\end{aligned}\quad (6)$$

Приведем несколько примеров получения асимптотических выражений помощью соотношения (6).

1. $\phi(x, t) = e^{-x/t}$; $a = 0$, $b = \infty$.

$$\begin{aligned}\frac{v^{v+1}}{\Gamma(v+1)} \int_0^\infty t^v e^{-x/t} dt &= 2 \frac{v^{v+1}}{\Gamma(v+1)} \left(\frac{x}{v}\right)^{(v+1)/2} K_{v+1}(2\sqrt{vx}) \sim \\ &\sim e^{-x} \left[1 + \frac{1}{6v} (1 + 2x + 3x^2)\right],\end{aligned}$$

откуда

$$K_{v+1}(z) \sim \frac{2^v \Gamma(v+1)}{z^{v+1}} e^{-z^2/4v} \left[1 + \frac{1}{6v} \left(1 + 2 \frac{z^2}{4v} + 3 \frac{z^4}{(4v)^2}\right)\right], \quad (7)$$

где $z = 2\sqrt{vx}$. При малых $z^2/4v$ главный член выражения (7) переходит в асимптотическое выражение для функции $K_v(z)$ при больших значениях ее порядка v (2).

2. $\phi(x, t) = e^{-x^2 t^2/2}$; $a = 0$, $b = \infty$.

$$\begin{aligned}\frac{v^{v+1}}{\Gamma(v+1)} \int_0^\infty t^v e^{-x^2 t^2/2} dt &= \left(\frac{v}{x}\right)^{v+1} e^{v^3/4x^3} D_{-(v+1)}\left(\frac{v}{x}\right) \sim \\ &\sim e^{-x^3/2} \left[1 + \frac{1}{6v} (1 - 11x^2 + 3x^4)\right],\end{aligned}$$

откуда

$$D_{-(v+1)}(z) \sim \frac{e^{-z^2/4 - v^3/2z^2}}{z^{v+1}} \left[1 + \frac{1}{6v} \left(1 - 11 \frac{v^2}{z^2} + 3 \frac{v^4}{z^4}\right)\right], \quad (8)$$

где $z = v/x$, $D_v(z)$ — функция параболического цилиндра (3).

3. $\phi(x, t) = \left(1 + \frac{t}{x}\right)^\alpha$; $a = 0$, $b = \infty$.

$$\begin{aligned}W_{\frac{\alpha-v}{2}, \frac{\alpha+v+1}{2}}(vx) &= \frac{(vx)^{(\alpha-v)/2} v^{v+1}}{e^{xv/2} \Gamma(v+1)} \int_0^\infty t^v e^{-vt} \left(1 + \frac{t}{x}\right)^\alpha dt \simeq \\ &\simeq (vx)^{(\alpha-v)/2} e^{-xv/2} \left[1 + \frac{1}{x}\right]^\alpha \left\{1 + \frac{1}{6v} \left[1 + \frac{8\alpha}{1+x} + \frac{3\alpha(\alpha-1)}{(1+x)^2}\right]\right\}.\end{aligned}$$

Обозначая x через z , получим

$$W_{\frac{\alpha-\nu}{2}, \frac{\alpha+\nu+1}{2}}(z) \simeq (z)^{(\alpha-\nu)/2} e^{-z/2} \left[1 + \frac{\nu}{z} \right]^\alpha \left\{ 1 + \frac{1}{6\nu} \left[1 + \frac{8\alpha}{1+z/\nu} + \frac{3\alpha(\alpha-1)}{(1+z/\nu)^2} \right] \right\}.$$

Здесь $W_{\lambda, \mu}(z)$ — функция Уиттекера ⁽³⁾.

Институт прикладной геофизики
Академии наук СССР

Поступило
23 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. В а н д е р П о л ь, Х. Б р е м м е р, Операционное исчисление на основе двухстороннего преобразования Лапласа, ИЛ, 1952. ² Э. Г р е й, Г. Б. М э т ь ю: Функции Бесселя и их приложения к физике и механике, ИЛ, 1953. ³ И. М. Р ы ж и й, И. С. Г р а д ш т е й н, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, М., 1951.

В. П. ХАВИН

ОБ ОДНОЙ ЗАДАЧЕ В. В. ГОЛУБЕВА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 13 II 1959)

В. В. Голубев ((¹), стр. 81, 157) поставил следующий вопрос: нельзя ли всякую функцию $f(z)$, регулярную вне кривой L , представить рядом вида

$$f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \int_L \frac{y_k(t) dt}{(t-z)^{k+1}} + f(\infty).$$

В настоящей заметке на вопрос В. В. Голубева будет дан утвердительный ответ.

Пусть F — ограниченное замкнутое множество точек комплексной расширенной плоскости R ; $\mu(e)$ — неотрицательная мера, заданная на подмножествах F и такая, что из $e \subset F$, $\mu(e) = 0$ всегда следует $\overline{F} \setminus e = F$. Рассмотрим совокупность X_n всех абстрактных функций комплексного аргумента, заданных на F , принимающих значения в множестве последовательностей комплексных чисел и обладающих свойствами:

а) для $f \in X_n$, $f(t) = \{f_p(t)\}_{p=0}^{\infty}$, $t \in F$, каждая координата f_p есть μ -суммируемая с квадратом по F функция t ;

$$\text{б) } \int_F \left(\sum_{p=0}^{\infty} |f_p(t)|^2 \frac{1}{n^{2p+1}} \right) d\mu < +\infty.$$

Вводя в X_n скалярное произведение по формуле

$$(f, g)_n = \int_F \left(\sum_{p=0}^{\infty} f_p(t) \overline{g_p(t)} \frac{1}{n^{2p+1}} \right) d\mu,$$

мы превратим X_n в гильбертово пространство. Легко видеть, что $X_n \subset X_{n+1}$, $n = 1, 2, \dots$, причем для $f \in X_n$ $(f, f)_n \geq (f, f)_{n+1}$. В множестве $X = \bigcup_{n=1}^{\infty} X_n$ введем топологию индуктивного предела последовательности гильбертовых пространств X_n (²).

Теорема 1. *Общий вид линейного непрерывного функционала в X дается формулой*

$$\Phi(f) = \sum_{p=0}^{\infty} \int_F f_p(t) y_p(t) d\mu, \quad (1)$$

где $f \in X$ ($f(t) = \{f_p(t)\}_{p=0}^{\infty}$); $\{y_p\}_{p=0}^{\infty}$ — такая последовательность μ -суммируемых с квадратом числовых функций, заданных на F , что $\lim_{p \rightarrow \infty} \sqrt[p]{\|y_p\|} = 0$ ($\|y_p\|^2 = \int_F |y_p(t)|^2 d\mu$).

Пусть $A(F)$ есть совокупность всех функций, регулярных на F . Всякий элемент $\varphi \in A(F)$ отождествим с $f_\varphi \in X$, где $f_\varphi(t) = \left\{ \frac{\varphi^{(p)}(t)}{p!} \right\}_{p=0}^\infty$, и будем считать, что $A(F) \subset X$. Введем в $A(F)$ топологию пространства (LN^*) так, как это делается, например, в работах ⁽³⁾ или ⁽⁴⁾.

Используя результаты работы ⁽⁵⁾, можно доказать следующую теорему:

Теорема 2. Вложение $A(F)$ в X непрерывно; $A(F)$ — замкнутое подпространство X . Всякий линейный функционал, непрерывный в $A(F)$, непрерывен и в топологии, индуцированной в $A(F)$ из X .

Теперь нетрудно получить основной результат этой заметки.

Теорема 3. Класс функций, регулярных в $R \setminus F$ и равных нулю при $z = \infty$, совпадает с классом функций, представимых вне F рядом вида

$$\sum_{p=0}^{\infty} \int_F \frac{y_p(t) d\mu_t}{(t-z)^{p+1}}, \quad (2)$$

где $\lim_{p \rightarrow \infty} \|y_p\|^{1/p} = 0$ ($\|y_p\|^2 = \int_F |y_p(t)|^2 d\mu < +\infty$, $p = 0, 1, \dots$).

Доказательство. Регулярность суммы ряда (2) в $R \setminus F$ ясна из того, что его члены не превосходят по модулю членов ряда

$$\sum_{p=0}^{\infty} \frac{\|y_p\| \sqrt{\mu(F)}}{\inf_{t \in F} |t-z|^{p+1}}.$$

Пусть теперь функция $u(z)$ регулярна в $R \setminus F$, и $u(\infty) = 0$. Рассмотрим функционал $\Phi_u(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_x} u(\zeta) x(\zeta) d\zeta$ ($x \in A(F)$), где C_x — конечная система замкнутых спрямляемых контуров, образующих границу открытого множества $g_x \supset F$, в замыкании которого регулярна функция x . Ясно, что $u(z) = \Phi_u(\psi_z)$, где $\psi_z(\zeta) = \frac{1}{\zeta - z}$ ($z \in F$). Функционал Φ_u непрерывен в $A(F)$ ⁽³⁾, а потому (см. теорему 2) по теореме Хана — Банаха — Сухомлинова может быть продолжен на всё X с сохранением непрерывности. Из теоремы теперь получаем

$$u(z) = \Phi(\psi_z) = \sum_{p=0}^{\infty} \int_F \frac{y_p(t) d\mu}{(t-z)^{p+1}}, \quad \lim_{p \rightarrow \infty} \|y_p\|^{1/p} = 0.$$

Теорема доказана.

Замечание 1. Если F — кривая, а μ — мера Лебега, то из теоремы мы получаем утвердительный ответ на вопрос В. В. Голубева.

Замечание 2. Если $F = \{a_1, a_2, \dots, a_m\}$, $\mu(a_s) = 1$, $s = 1, 2, \dots, m$, то ряд (2) есть сумма m рядов Лорана.

Замечание 3. Если L — замкнутая кривая Жордана, а $u(z)$ регулярна внутри L , то, полагая $u(z) \equiv 0$ во внешности L и задавая на мере Лебега, получаем

$$u(z) = \sum_{p=0}^{\infty} \int_L \frac{y_p(\zeta) |d\zeta|}{(\zeta - z)^{p+1}} \quad (z \in L), \quad \lim_{p \rightarrow \infty} \left(\int_L |y_p(\zeta)|^2 |d\zeta| \right)^{1/2p} = 0. \quad (3)$$

В случае, когда L есть единичная окружность, Б. А. Востречевым ⁽⁶⁾ получено более сильное утверждение: всякая функция $u(z)$, регулярная при $|z| < 1$, может быть представлена в виде

$$u(z) = \int_0^{2\pi} \varphi(e^{i\theta}) g\left(\frac{1}{e^{i\theta} - z}\right) de^{i\theta},$$

где g — некоторая целая функция, а $\int_0^{2\pi} |\varphi(e^{i\theta})|^2 d\theta < +\infty$ (формула (3) получается из формулы Б. А. Вострцова разложением g в степенной ряд). Мы не знаем, имеет ли место формула Б. А. Вострцова в случае континуумов, отличных от окружности.

Замечание 4. Обобщенные «коэффициенты Лорана» $y_p(t)$ восстанавливаются по функции $u(z)$, вообще говоря, неединственным образом, как показывают простые примеры.

Из теоремы 3 легко следует теорема Ароншайна о распределении особенностей (^{7,8}): если $u(z)$ регулярна вне F , $F = F_1 \cup F_2$, $\bar{F}_j = F_j$ ($j = 1, 2$), то $u(z) = u_1(z) + u_2(z)$, где $u_j(z)$ регулярна вне F_j .

Отметим еще такой факт:

Теорема 4. Пусть $\{t_q\}_{q=1}^\infty$ — последовательность точек F , плотная в F ; $u(z)$ — регулярная в $R \setminus F$ функция. Тогда $u(z) = \sum_{q=1}^\infty f_q(z)$, где функция f_q регулярна всюду, кроме точки t_q , а ряд сходится абсолютно равномерно внутри $R \setminus F$.

Эта теорема легко следует из теоремы 3, если положить для $e \subset F$

$$\mu(e) = \sum_{t_q \in e} m_q \quad \left(\sum_{q=1}^\infty m_q < +\infty, m_q > 0 \right).$$

Возникает следующий вопрос: какие функции могут быть представлены рядом (2) с конечным числом слагаемых, отличных от нуля?

Теорема 5. Следующие утверждения равносильны:

- 1) $u(z)$ допускает представление (2) с конечным числом слагаемых, отличных от нуля;
- 2) функционал Φ_u , заданный в $A(F)$, непрерывен относительно топологии, порожденной в $A(F)$ семейством норм

$$\|x\|_k = \left(\int_F |x^{(k)}(t)|^2 d\mu \right)^{1/2}, \quad k = 0, 1, \dots$$

Таким образом, если ряд (2) считать аналогом классического ряда Лорана, то аналогами функций, имеющих в качестве особенностей только полюсы, будут функции $u(z)$, порождающие на множестве своих особенностей распределения конечного порядка Φ_u .

Заметим, что в некоторых частных случаях функции, допускающие представление (2) с конечным числом слагаемых, могут быть охарактеризованы более конкретно, чем в теореме 5 (см. (⁹)).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
26 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Голубев, Однозначные аналитические функции с совершенным множеством особых точек, М., 1916. ² Д. А. Райков, Тр. Моск. матем. общ., 7 (1958). ³ G. K ö t h e, J. f. reine u. angew. Math., 191 (1953). ⁴ Ж. Себастьян-и-Сильва, Математика, 1 (1957). ⁵ Б. М. Макаров, ДАН, 119, № 6 (1958). ⁶ Б. А. Вострцов, ДАН, 65, № 1 (1949). ⁷ N. Aronszajn, Acta Math., 65, 1 (1935). ⁸ В. П. Хавин, ДАН, 121, № 2 (1958). ⁹ G. K ö t h e, Math. Zs., 57 (1952).

А. В. ШТРАУС

О ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ФУНКЦИЯХ ЛИНЕЙНЫХ ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 16 II 1959)

1. Понятие характеристической функции линейного оператора в гильбертовом пространстве было впервые введено М. С. Лившицем для изометрических и симметрических операторов с индексом дефекта $(1,1)$ и для квазиунитарных и, соответственно, квазисамосопряженных расширений $(1)^*$. После этого в ряде работ $(3-16)$ понятие характеристической функции было по-разному распространено на другие классы линейных операторов, удовлетворяющих тем или иным условиям.

В настоящей заметке дается определение характеристической функции любого линейного оператора с плотной в данном пространстве областью определения и с непустым множеством регулярных точек. Выясняется вопрос, в какой мере такие операторы определяются своими характеристическими функциями.

Заметим, что предлагаемое здесь определение характеристической функции приобретает весьма простой смысл, если рассматриваемый оператор порождается формально самосопряженным дифференциальным выражением и несамосопряженными краевыми условиями.

2. Пусть A — произвольный линейный оператор в гильбертовом пространстве H , имеющий плотную в H область определения D_A и непустое множество регулярных точек Λ_A . Оператор A , очевидно, замкнут. Рассмотрим сопряженный с A оператор A^* с областью определения D_{A^*} . Через Λ_{A^*} обозначим множество всех регулярных точек оператора A^* . Множество Λ_{A^*} непусто, причем $\lambda \in \Lambda_{A^*}$ тогда и только тогда, когда $\bar{\lambda} \in \Lambda_A$.

Пусть G_A — многообразие всех тех $f \in D_A \cap D_{A^*}$, для которых $(A - A^*)f = 0$. Рассмотрим фактор-пространство D_A/G_A . Для любых $\xi, \eta \in D_A/G_A$ определим скалярное произведение $[\xi, \eta]$ по формуле

$$[\xi, \eta] = \frac{1}{i} [(Af, g) - (f, Ag)], \quad (1)$$

где $f \in \xi, g \in \eta$. Это определение корректно, т. е. не зависит от выбора представителей f и g классов ξ и η . Отметим, что скалярное произведение $[\xi, \eta]$ является невырожденным, т. е. если для некоторого $\xi \in D_A/G_A$ и любого $\eta \in D_A/G_A$ $[\xi, \eta] = 0$, то $\xi = 0$. Фактор-пространство D_A/G_A с введенным выше скалярным произведением представляет собой пример линейного пространства с эрмитовой билинейной метрикой, которая в общем случае является индефинитной **.

* С результатами работы М. С. Лившица можно также ознакомиться по книге Н. И. Ахиезера и И. М. Глазмана (2).

** См. по этому поводу книгу А. И. Мальцева (17). Хотя пространства, рассматриваемые в этой книге, как правило, конечномерны, однако интересующие нас определения распространяются на пространства любой размерности.

Граничным пространством оператора A условимся называть всякое линейное пространство L с билинейной метрикой, изоморфное фактор-пространству D_A/G_A со скалярным произведением (1).

Этому определению эквивалентно следующее:

Линейное пространство L с невырожденным скалярным произведением $[\varphi, \psi]$ называется граничным пространством оператора A , если существует линейный оператор Γ , отображающий D_A на L , такой, что

$$[\Gamma f, \Gamma g] = \frac{1}{i} [(Af, g) - (f, Ag)]$$

для любых $f, g \in D_A$. Оператор Γ , обладающий указанным свойством, будем называть граничным.

Пусть L — произвольное граничное пространство оператора A со скалярным произведением $[\varphi, \psi]$ и Γ — какой-либо граничный оператор. Кроме того, введем в рассмотрение какое-либо граничное пространство L' оператора A^* со скалярным произведением $[\varphi', \psi']$ и граничный оператор Γ' , отображающий D_{A^*} на L' . Для любых $f', g' \in D_{A^*}$

$$[\Gamma' f', \Gamma' g'] = \frac{1}{i} [(f', A^* g') - (A^* f', g')].$$

Для любого $\lambda \in \Lambda_{A^*}$ и любого $f \in D_A$ существует единственный элемент $f' \in D_{A^*}$ такой, что

$$Af - A^* f' = \lambda (f - f'). \quad (2)$$

Полагая

$$S_\lambda = (A^* - \lambda E)^{-1} (A - \lambda E),$$

имеем

$$f' = S_\lambda f.$$

Легко убедиться в том, что если $\Gamma f = 0$, то $\Gamma' f' = 0$. Учитывая это, мы определим при любом $\lambda \in \Lambda_{A^*}$ оператор $X(\lambda)$ из L в L' формулой

$$X(\lambda) \Gamma f = \Gamma' S_\lambda f \quad (f \in D_A).$$

Таким образом, если $\lambda \in \Lambda_{A^*}$, а элементы $f \in D_A$ и $f' \in D_{A^*}$ связаны равенством (2) и $\varphi = \Gamma f$, $\varphi' = \Gamma' f'$, то, по определению:

$$\varphi' = X(\lambda) \varphi.$$

Операторную функцию $X(\lambda)$ комплексного параметра λ ($\lambda \in \Lambda_{A^*}$) будем называть характеристической функцией оператора A .

Отметим, что характеристическая функция $X(\lambda)$ оператора A зависит от выбора граничных пространств L, L' и граничных операторов Γ, Γ' .

3. При любом $\lambda \in \Lambda_{A^*}$ положим

$$S'_\lambda = (A - \bar{\lambda} E)^{-1} (A^* - \bar{\lambda} E).$$

Для тех же граничных пространств L, L' и граничных операторов Γ, Γ' , которым соответствует характеристическая функция $X(\lambda)$ оператора A , определим оператор $X'(\bar{\lambda})$ ($\lambda \in \Lambda_{A^*}$) из L' в L по формуле

$$X'(\bar{\lambda}) \Gamma' f' = \Gamma S'_\lambda f' \quad (f' \in D_{A^*}).$$

Заметим, что если в граничных пространствах L, L' ввести скалярные произведения, отличающиеся от прежних лишь знаком, то операторная функция $X'(\bar{\lambda})$ ($\lambda \in \Lambda_{A^*}$) окажется характеристической функцией оператора A^* в смысле принятого выше определения.

При любом $\lambda \in \Lambda_{A^*}$ определим оператор Ω_λ на L в H , полагая

$$\Omega_\lambda \Gamma f = f - S_\lambda f \quad (f \in D_A).$$

Это определение корректно, так как если для какого-либо $f \in D_A$ $\Gamma f = 0$, то при любом $\lambda \in \Lambda_{A^*}$ $S_\lambda f = f$. Заметим, что, каково бы ни было $\lambda \in \Lambda_{A^*}$, $\Omega_\lambda \varphi = 0$ лишь при $\varphi = 0$.

Аналогично определяется при любом $\lambda \in \Lambda_{A^*}$ оператор Ω'_λ из L' в H :

$$\Omega'_\lambda \Gamma' f' = f' - S'_\lambda f' \quad (f' \in D_{A^*}).$$

Для любых $\lambda, \mu \in \Lambda_{A^*}$; $\varphi, \phi \in L$ и $\varphi', \phi' \in L'$ имеют место равенства:

$$[\varphi, \phi] - [X(\lambda)\varphi, X(\mu)\phi] = \frac{\lambda - \bar{\mu}}{i} (\Omega_\lambda \varphi, \Omega_\mu \phi),$$

$$[\varphi, X'(\bar{\mu})\phi'] - [X(\lambda)\varphi, \phi'] = \frac{\mu - \bar{\lambda}}{i} (\Omega_\lambda \varphi, \Omega'_\mu \phi'), \quad (3)$$

$$[\varphi', \phi'] - [X'(\bar{\lambda})\varphi', X'(\bar{\mu})\phi'] = \frac{\mu - \bar{\lambda}}{i} (\Omega'_\lambda \varphi', \Omega'_\mu \phi').$$

4. Обозначим через H_1 замкнутую линейную оболочку всевозможных элементов $f - S_\lambda f, f' - S'_\lambda f'$, где $f \in D_A, f' \in D_{A^*}, \lambda \in \Lambda_{A^*}$.

Лемма 1. Подпространство H_1 приводит оператор A .

С помощью соотношений (3) доказывается следующее предложение.

Теорема 1. Оператор, индуцированный оператором A в подпространстве H_1 , определяется характеристической функцией $X(\lambda)$ оператора A с точностью до унитарной эквивалентности.

Лемма 2. Оператор, индуцированный оператором A в подпространстве $H_2 = H \ominus H_1$, является самосопряженным.

Как известно, линейный оператор, действующий в гильбертовом пространстве, называется простым, если, каково бы ни было ненулевое приводящее данный оператор подпространство, оператор, индуцированный в этом подпространстве, не является самосопряженным.

Пусть $A^{(1)}$ и $A^{(2)}$ — простые операторы, действующие соответственно в гильбертовых пространствах $H^{(1)}$ и $H^{(2)}$. Предположим, что каждый из операторов имеет плотную область определения и непустое множество регулярных точек.

Теорема 2. Для того чтобы простые операторы $A^{(1)}$ и $A^{(2)}$ были унитарно эквивалентны, необходимо и достаточно, чтобы их характеристические функции совпадали.

Необходимость условия очевидна, достаточность вытекает из теоремы 1 и леммы 2.

Теорема 2 аналогична предложениям, установленным ранее в других работах (¹, ³, ⁵, ⁸, ¹⁰, ¹⁴, ¹⁶) для случая операторов, удовлетворяющих более ограничительным условиям.

Ульяновский государственный
педагогический институт

Поступило
11 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Лившиц, Матем. сборн., 19 (61), 2, 239 (1946). ² Н. И. Ахисезер, И. М. Глазман, Теория линейных операторов в гильбертовом пространстве, М. — Л. 1950. ³ М. С. Лившиц, ДАН, 58, № 1, 13 (1947). ⁴ М. С. Лившиц, Матем. сборн., 26 (63), 2, 247 (1950). ⁵ М. С. Лившиц, В. П. Поляпов, ДАН, 72, № 4, 625 (1950). ⁶ М. С. Лившиц, ДАН, 72, № 6, 1013 (1950). ⁷ М. С. Лившиц, ДАН, 84, № 6, 1131 (1952). ⁸ М. С. Лившиц, Матем. сборн., 34 (76), 1 145 (1954). ⁹ А. В. Штраус, Учен. зап. Куйбышевск. гос. пед. и учительск. инст. в. 11, 17 (1952). ¹⁰ А. В. Штраус, ДАН, 67, № 4, 611 (1949). ¹¹ Ю. Л. Шмудьян, ДАН, 87, № 1, 11 (1952). ¹² Ю. Л. Шмудьян, ДАН, 93, № 6, 985 (1953). ¹³ М. С. Бродский, ДАН, 97, № 5, 761 (1954). ¹⁴ М. С. Бродский, Матем. сборн., 39 (81), 2, 179 (1956). ¹⁵ М. С. Бродский, М. С. Лившиц, Усп. матем. наук, 13, в. 1, 3 (1958). ¹⁶ А. В. Кужель, ДАН, 119, № 5, 868 (1958). ¹⁷ А. И. Мальцев, Основы линейной алгебры, М., 1956.

В. В. КАЗАКЕВИЧ

О ПРОЦЕССЕ ЭКСТРЕМАЛЬНОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ИНЕРЦИОННЫХ ОБЪЕКТОВ ПРИ НАЛИЧИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 31 XII 1958)

При работе экстремального регулятора с объектом регулирования, обладающим большой инерционностью, процесс отыскания экстремума сильно затягивается; при этом неточность регулирования может возрасти: увеличится «рыскание» и поддерживаемое значение регулируемой величины будет удалено от истинного значения (1^{-3}). Точность экстремального регулирования зависит также от уровня помех; при интенсивных возмущениях процесс регулирования может нарушиться ($1^1, 2^2, 4-6$). Здесь рассматриваются некоторые способы уменьшения влияния инерционности объекта регулирования и ослабления воздействия возмущений.

Пусть объект регулирования является объектом первого порядка, описываемым линеаризованным дифференциальным уравнением вида

$$T\dot{y} + y = f(x),$$

где y — выходная величина (выход), x — входная величина (вход) объекта регулирования; T — постоянная времени объекта, которая может зависеть от x и y . Будем рассматривать шаговый способ регулирования. Пусть в начальный момент поддерживается значение x_0 и соответствующее ему значение y_0^* , определяемое уравнением $y^* = f(x)$. Дадим входу x приращение Δ ; тогда $x = x_0 + \Delta = x_1$. После этого начинается переходный процесс по закону $T_1\dot{y} = f(x_1) - y$. Мы предполагаем, что в рассматриваемом интервале значений x и y величина $T \approx \text{const}$. Решение этого уравнения будет

$$y_1 = a_1(1 - e^{-t/T_1}), \quad \text{где } y_1 = y - y_0^*, \quad a_1 = f(x_1) - f(x_0).$$

Измеряем y_1 в моменты $t = \tau_1$ и $t = 2\tau_1$:

$$y_{11} = a_1(1 - e^{-\tau_1/T_1}), \quad y_{12} = a_1(1 - e^{-2\tau_1/T_1}).$$

Мы получили два уравнения с двумя неизвестными a_1 и T_1 ; решая эту систему, можно найти значения T_1 и a_1 или только одно a_1 . Тогда $y^*(x_1) = y_0^* + a_1 = y_1^*$. Это то значение, которого переменная y достигнет через бесконечно большой промежуток времени. Давая новое приращение входу x и повторяя аналогичные измерения, можно определить величину $y = f(x)$; вводя ее далее в сигнум-реле любого вида, мы получаем возможность значительно убыстрить процесс отыскания экстремума, уменьшить перерегулирования и рысканье.

Отыскание величин a_1, a_2, \dots можно проводить с помощью любого типа счетно-решающего устройства. Если на каждом из этапов отыскивать значения T_i и a_i , то целесообразно брать в качестве последующих значений постоянной времени среднее арифметическое $T_i' = (T_i + T_{i+1})/2$. Если производить измерения не на 2, а на n этапах продолжительностью τ , то получится система n уравнений с 2 неизвестными. При этом можно определить T_i и a_i по способу наименьших квадратов.

Рассмотрим теперь случай монотонных возмущений. Пусть в течение некоторого промежутка времени движение описывается уравнением:

$$T\dot{y} + y = f(x) + bt,$$

где T и b — постоянные. Пусть в начальный момент i -го этапа $x = x_{i-1}$, $y = y_{i-1}$. Дадим входу x приращение Δ . Решение этого уравнения будет

$$y_i = (a - bT)(1 - e^{-t/T}) + bt, \quad (1)$$

где $a = f(x_i) - y_{i-1}$, $\bar{y}_i = y - y_{i-1}$, $f(x_i) = y_i^*$. Давая t последовательно значения τ , 2τ , 3τ , получим

$$\bar{y}_{i1} = (y_i^* - y_{i-1} - b_i T_i)(1 - e^{-\tau/T_i}) + b_i \tau,$$

$$\bar{y}_{i2} = (y_i^* - y_{i-1} - b_i T_i)(1 - e^{-2\tau/T_i}) + 2b_i \tau,$$

$$\bar{y}_{i3} = (y_i^* - y_{i-1} - b_i T_i)(1 - e^{-3\tau/T_i}) + 3b_i \tau.$$

Из этой системы 3 уравнений с 3 неизвестными определяем y_i^* , b_i , T_i (или только y_i^*) и подсчитываем $y_i^* + 3\tau b_i$. Давая входу новое приращение Δ , получим аналогичным образом новую систему 3 урав-

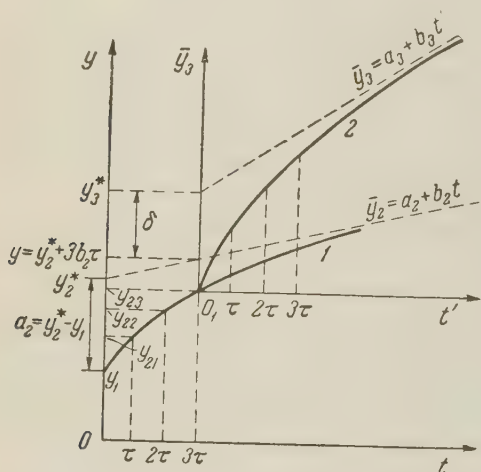


Рис. 1

Рассмотрим теперь, как будет происходить процесс регулирования (см. рис. 1). Пусть $a > bT$. После изменения входа x на Δ начинается переходный процесс по уравнению (1), в координатах t , y_2 представляемый кривой 1; здесь $a_2 = y_2^* - y_1$. Через промежуток времени $\Delta t = 3\tau$ значение y будет y_{23} . Описанный выше процесс позволяет определить y_2^* и b_2 и подсчитать величину $y_2^* + 3\tau b_2$. Даем входу новое приращение Δ . Начинается переходный процесс, даваемый кривой 2, с уравнением $\bar{y}_3 = y - y_{23} = (y_3^* - y_{23} + b_3 T_3)(1 - e^{-t'/T_3}) + b_3 t'$, где $t' = t - 3\tau$. Определяем значения y_{31} , y_{32} и y_{33} через промежутки времени τ , 2τ и 3τ . Если T дано, то достаточно двух τ , и получается система двух линейных алгебраических уравнений с двумя неизвестными. Сигнум-реле вырабатывает знак величины $\delta = y_3^* - (y_2^* + 3\tau b_2)$. При наличии запаздывания в объекте регулирования, его n -м порядке и квадратичной аппроксимации возмущения число промежутков $\Delta\tau$ должно быть увеличено до $n + 4$.

В случае безынерционного объекта ($T = 0$) на одну переменную меньше, и достаточно поэтому взять 2 уравнения. В результате получим: $y_{21} = y_2^* + b\tau$, $y_{22} = y_2^* + 2b\tau$. Нам необходимо найти разность $y_2^* - y_1$. Делая следующие преобразования: $y_{21} - y_1 = y_2^* + b\tau - y_1$, $y_{22} - y_{21} = b\tau$. Вычитая из первой разности вторую, получим $(y_{21} - y_1) - (y_{22} - y_{21}) = y_2^* - y_1 = \delta$. Таким образом, для определения $\delta = y_2^* - y_1$ необходимо

определить величины $(y_{21} - y_1^*)$ и $(y_{22} - y_{21})$ и найти алгебраическую величину (или знак) их разности.

Если помеха носит случайный характер (а не имеет вид монотонного возмущения), то для выделения полезного сигнала, т. е. для определения направления перемещения выхода с достаточной вероятностью, целесообразно поступить следующим образом: производить изменение входа на увеличение, затем на уменьшение и т. д., повторяя этот процесс столько раз, сколько требуется для выделения полезного сигнала с требуемой точностью. Число повторений испытаний зависит от уровня помех. В случае инерционного объекта и наличия случайных помех и монотонного возмущения можно

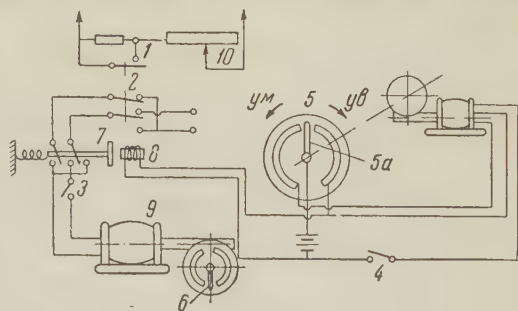


Рис. 2

достигнуть уменьшения рысканья, объединяя описанные выше приемы рыскания истинного значения выходной величины и учета монотонного возмущения с повторением цикла знакопеременных смещений входа. На рис. 2 приведена схема устройства, действующего по указанному принципу, для случая малоинерционного объекта (когда можно считать $a > bT$).

На рис. 2 $5a$ — щетка, периодически связываемая с измерительным устройством и измеряющая приращение выхода y или приращение его интеграла по времени; ламповый диск 5 связан с мотором отработки запоминания, включаемым ключом 4. Уставка регулятора включается или выключается рубильником 1, связанным кинематически с рубильником 2. Направление вращения интегрирующего мотора 9, включаемого ключом 3, зависит от положения рубильников 2 и 7, включенных последовательно, причем положение рубильника 7 определяется якорем электромагнита 8, включаемого, когда щетка $5a$ находится на ламели $yв$. Смещение входа 10 производится при отработке щетки 6. Необходимый порядок включения отдельных элементов схемы определяется специальным кулачковым устройством, не показанным на чертеже.

Рассмотрим другой вариант схемы (см. рис. 3). Генератор производит периодическое изменение, например, давления входа Δx в течение n циклов (например, кулачком с выступами). Эти колебания периода $\Delta\tau$ подаются непосредственно на вход в объект регулирования и с задержкой (величина которой определяется свойствами объекта) на умножитель. В этот умножитель подаются также колебания давления выхода Δy_1 . Выходная величина $\Delta x \Delta y$ из умножителя вводится в интегратор, определяющий за n циклов величину
$$\Delta z = \int_0^{n\Delta\tau} \Delta x \Delta y dt.$$
 Знак (и численное значение)

определяет направление (и в случае необходимости — величину) смещения уставки входа x объекта регулирования; это смещение производится

дится выступом кулачка после обработки n циклов колебания входа.

После обработки уставки регулятора интегратор сбрасывается с помощью выступа на кулачке на нуль, в умножитель подаются колебания входа y , отсчитываемые от нового среднего уровня, и снова в течение циклов производится определение величины и знака интеграла Δz_2

$$= \int_{n\Delta\tau}^{2n\Delta\tau} \Delta x_2 \Delta y_2 dt. \text{ Далее снова производится смещение уставки и т. д. К}$$

личество циклов n может изменяться в зависимости от уровня помех.

Могут представиться случаи, когда помехи имеют вид не белого шума а в них подчеркнуты составляющие с некоторыми определенными частотами. Для уменьшения опасности совпадения одной из этих частот с частотой модулирующих колебаний может оказаться целесообразным сделать частоту модулирующих колебаний в течение n циклов переменной; при этом совпадение (близость) частот в неблагоприятном случае будет наблюдаться лишь в течение короткого промежутка времени. Указанный способ может быть полезным также в тех случаях, когда система регулирования имеет собственные частоты и появляется опасность попадания модулирующих колебаний в резонанс с ними. При необходимости вести экстремальное регулирование объекта по нескольким параметрам одновременно можно использовать один и тот же (или близкий) интервал модулирующих частот (если он достаточно широк), делая различными для разных параметров законы изменения частоты в каждой группе из n циклов (подобный прием возможен и при $n = 1$).

Значительного увеличения устойчивости регулирования можно достигнуть, если выключать поиск по достижении экстремума и включать в этот момент устройство, которое можно назвать «стерегущим». Стерегиущее устройство будет включать поиск, если выход удаляется от экстремума на заданную величину. Выключение непрерывных колебаний производится, если после n циклов смещение Δz выхода интегратора оказывается лежащим в пределах зоны нечувствительности прибора. Стерегиущее устройство выполнено следующим образом: в момент t_0 выключения колебаний интегратор сбрасывается на нуль, а на один из входов умножителя вместе с колебаний Δx подается постоянное значение $\Delta x = C$, уровень которого определяется зоной нечувствительности стерегущих контактов. На другой вход умножителя подается приращение выхода $\Delta y = y(t) - y_{cp}(t)$. Выходящая из умножителя величина $C\Delta y$ подается в интегратор и интегрируется в течение определенного промежутка времени (например $n\Delta\tau$). Если

$$\text{выход интегратора } \Delta z = \int_{t_0}^{t_0+n\Delta\tau} C\Delta y dt \text{ оказывается меньше половины зоны}$$

нечувствительности, то включения модулирующих колебаний не происходит, а интегратор сбрасывается на нуль и снова интегрирует в течение времени $n\Delta\tau$ и т. д. до тех пор, пока очередное приращение Δz не выйдет за пределы зоны нечувствительности (или в обе стороны или только в сторону убывания от экстремума); тогда экстремальный регулятор возвращается в работу.

Поступило
30 XII 19

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Казакевич, Об экстремальном регулировании, Диссертация, МВТУ, 1958.
- ² В. В. Казакевич, Сборн. Автоматическое управление и вычислительная техника, 1958.
- ³ Цзян Сюэ-сень, Техническая кибернетика, ИЛ, 1956.
- ⁴ А. А. Фельдбаум, Доклад на конференции АН СССР по дискретным системам, М., 1956.
- ⁵ S. Seredgeneti, Jet Propulsion, № 6 (1956)
- ⁶ G. Vasu, Trans. ASME, № 31 (1957).

В. Н. ЖИГУЛЕВ

О ЯВЛЕНИИ МАГНИТНОГО «ОТЖАТИЯ» ПОТОКА
ПРОВОДЯЩЕЙ СРЕДЫ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 6 II 1959)

Рассматривается обтекание тел, имеющих собственное магнитное поле, потоком проводящего газа. Случай обтекания тела средой с бесконечной проводимостью был впервые рассмотрен А. Г. Куликовским ^{(1)*}. В данной работе дается обоснование, постановка и метод решения для плоского случая задач, связанных с явлением «отжатия» потока проводящей среды при больших магнитных числах Рейнольдса. Разобран пример обтекания линейного тока гиперзвуковым потоком газа.

§ 1. Рассмотрим обтекание тела, которое несет собственное магнитное поле, образованное, например, протекающими в теле электрическими токами, потоком проводящего газа с большим магнитным числом Рейнольдса $(Re)_m$.

Как было показано в работе ⁽²⁾, в окрестности поверхности тела возникает магнитный пограничный слой, толщина которого порядка L/\sqrt{Re}_m — характерная длина; поперек него верно соотношение

$$p + \frac{H^2}{8\pi} = \text{const} \quad (1)$$

— давление в газе; H — напряженность магнитного поля).

Так как в газе невозможно отрицательное давление, то при достаточно больших токах в теле поток газа в силу условия (1) будет «отжат» от него магнитным полем, и в принципе возможно стационарное состояние, где поток газа обтекает пустое пространство, в котором находится магнитное поле. Пространство раздела является магнитным пограничным слоем, и поэтому в нем протекают электрические токи.

В случае больших магнитных и обычных чисел Рейнольдса хорошим приближением является, по-видимому, следующая модель: идеальный газ обтекает некое пустое пространство, в котором заключено магнитное поле; поверхность раздела S является с одной стороны поверхностью тока, с другой — поверхностью, вдоль которой течет электрический ток.

В силу условия (1) вдоль поверхности раздела магнитное давление $H^2/8\pi$ уравновешено газодинамическим давлением p (условие А).

Внутри пустого пространства поле подчиняется уравнениям

$$\text{div } \mathbf{H} = 0, \quad \text{rot } \mathbf{H} = 0. \quad (2)$$

Особыми в поле являются заданные линии электрических токов и поверхность S (условие В).

Вне S магнитное поле отсутствует, и там справедливы уравнения обычной газодинамики; так как источников магнитного поля не существует, то нормальная составляющая \mathbf{H} на S равна нулю (условие С).

* Следует отметить, что общая часть работы ⁽¹⁾ несправедлива, так как уравнения и (1) работы ⁽¹⁾, вообще говоря, несовместны.

Решение уравнений (2) при фиксированной границе S и условиях (B) и (C) единственно; поэтому условие (A) является условием, определяющим границу S .

§ 2. Подробнее рассмотрим плоскую задачу, т. е. задачу обтекании системы параллельных линейных токов потоком газа со скоростью u_∞ в направлении, перпендикулярной направлению заданных токов. В общем случае распределение давления вдоль S является некоторым интегро-дифференциальным оператором от уравнения линии S $y = y(x)$, т. е. $p = A[x, y(x)]$. В силу невозможности источников магнитного поля линия должна быть силовой магнитной линией. Пусть аналитическая функция $z = z(\zeta)$ осуществляет конформное преобразование внутренности S в плоскости $z = x + iy$ на внутренность круга единичного радиуса в плоскости $\zeta = \xi + i\eta$. Так как на основании уравнений (2) функ-

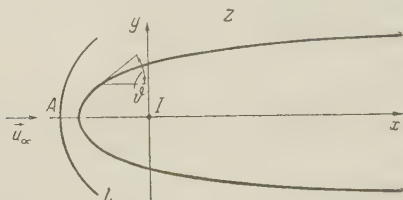


Рис. 1

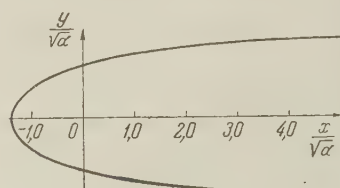


Рис. 2

ция $\bar{H} = H_x + iH_y$ является аналитической функцией z внутри S , то существует интеграл $\chi(z) = \int \bar{H}(z) dz$, являющийся также аналитической функцией внутри S .

Тогда $\bar{H}(z) = \frac{d\chi(\zeta)}{d\zeta} \frac{dz}{d\zeta}$, и при фиксированном контуре S для нахождения поля $\mathbf{H}(z)$ достаточно найти функцию $\chi(\zeta)$, определяемую из заданной системы особенностей (которые располагаются в соответствующих точках единичного круга плоскости ζ) и того условия, что единичный круг является магнитной силовой линией. Условие равенства вдоль S гидродинамического и магнитного давления гласит

$$A[x; y(x)] \cdot \left| \frac{dz}{d\zeta} \right|^2 = \frac{1}{8\pi} \left| \frac{d\chi(\zeta)}{d\zeta} \right|^2. \quad (1)$$

Условие (3) можно рассматривать как краевое условие для определения аналитической функции $z(\zeta)$ внутри единичного круга плоскости ζ . Задача определения $z(\zeta)$ является центральной в разбираемом явлении.

Рассмотрим, пользуясь изложенным методом, подробнее следующую задачу: пусть обтекается один литейный ток силой I потоком проводящей среды с большим числом Маха (схема потока изображена на рис. 1). Давление вдоль S в этом случае с хорошим приближением описывается модифицированной формулой Ньютона

$$p = p'_0 \sin^2 \vartheta; \quad (2)$$

p'_0 — давление торможения за ударной волной L в точке A . Пусть функция $z(\zeta)$ осуществляет такое преобразование, при котором начало координат плоскости z (см. рис. 1) переходит в центр круга в плоскости ζ , являющийся также началом координат. Тогда

$$\chi(\zeta) = \frac{2I}{ci} \ln \zeta; \quad (3)$$

c — скорость света. Условие (3) принимает вид

$$\sin^2 \vartheta \left| \frac{dz}{d\zeta} \right|^2 = \alpha, \quad \alpha = \frac{I^2}{2\pi c^2 p'_0}.$$

Интегрируя условие (6), получим

$$y = \sqrt{\alpha}(\pi - \varphi), \quad \varphi = \arctg \frac{\eta}{\xi}. \quad (7)$$

Таким образом, мнимая часть искомой функции $z(\zeta)$ на круге задана; следовательно, интеграл Шварца дает решение задачи. Непосредственно контур S можно найти еще проще, пользуясь тем, что функции $x(\xi; \eta)$ и $y(\xi; \eta)$ являются сопряженными гармоническими функциями. Именно, на основании (7) на круге $y = 2\sqrt{\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin n\varphi}{n}$, тогда $x = 2\sqrt{\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\varphi}{n}$, или суммируя последний ряд (см. (3), стр. 276), имеем

$$x = \sqrt{\alpha} \ln \frac{1}{2(1 - \cos \varphi)}. \quad (8)$$

Исключая φ из уравнений (7) и (8), получим искомое уравнение контура S

$$\frac{y}{\sqrt{\alpha}} = \arccos \left(\frac{1}{2} e^{-x/\sqrt{\alpha}} - 1 \right), \quad (9)$$

который приведен на рис. 2. На ток действует сила сопротивления погонной интенсивностью $X = \pi \sqrt{\alpha} \rho'_0$.

Следует отметить, что разобранный пример указывает на возможность полной изоляции тела от обтекающего его потока плазмы.

Центральный аэро-гидродинамический институт
им. Н. Е. Жуковского

Поступило
10 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Г. Куликовский, ДАН, 117, № 2 (1957). ² Н. В. Жигулев, ДАН, 124, № 5 (1959). ³ И. М. Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, 1948.

М. И. КИСЕЛЕВ

К РАСЧЕТУ УДАРНЫХ ВОЛН В МАГНИТНОЙ ГИДРОДИНАМИКЕ

(Представлен академиком Н. Н. Боголюбовым 13'II 1959)

Расчет параметров магнитогидродинамических ударных волн в идеальном газе с изэнтропой $p = A\rho^k$ встретил вычислительные трудности, так как привел к алгебраическим уравнениям третьей степени и выше^(1, 2). В настоящей заметке показывается, что вычисления всегда можно упростить, понизив степень уравнения на единицу.

Так, граничные условия на фронте перпендикулярной магнитогидродинамической ударной волны⁽²⁾ приводят к кубическим уравнениям для вычисления параметров среды за фронтом. Однако их можно свести к квадратным, так как система из граничных уравнений содержит в качестве тривиальных решений все величины с индексом 1 и один корень кубического уравнения всегда заведомо известен (индекс 1 относится к параметрам среды до фронта, 2 — после фронта).

После понижения степени уравнения получаются следующие результаты:

$$\begin{aligned} u_2 &= \frac{a_{1M}^2}{2u_1} \left[1 + \left(1 + 4 \frac{2-k}{k+1} \frac{u_1^2 V_1^2}{a_{1M}^4} \right)^{1/2} \right] \\ h_2 &= \frac{a_{1M}^2}{2} \frac{\rho_1}{h_1} \frac{k+1}{2-k} \left[\left(1 + 4 \frac{2-k}{k+1} \frac{u_1^2 V_1^2}{a_{1M}^4} \right)^{1/2} - 1 \right], \\ r_{p_2} &= \frac{a_{1M}^2}{2} \left(\frac{\rho_1}{h_1} \right)^2 \frac{k+1}{2-k} \left[\left(1 + 4 \frac{2-k}{k+1} \frac{u_1^2 V_1^2}{a_{1M}^4} \right)^{1/2} - 1 \right] \end{aligned} \quad (I)$$

и т. д.

Здесь u — скорость среды в системе координат, где фронт покоится; ρ — плотность; $h = H / \sqrt{4\pi}$ — магнитное поле; $V = H / \sqrt{4\pi\rho}$; $a_M = (c^2 + \frac{k}{k+1} V^2)^{1/2}$ — параметр, характеризующий при заданном u_1 интенсивность магнитогидродинамических ударных волн.

Первое выражение системы (I) является магнитогидродинамическим аналогом известного в обычной гидродинамике соотношения Прандтля $u_1 u_2 = c^{*2}$, где $c^* = \left(\frac{2c^2 + (k-1)u^2}{k+1} \right)^{1/2}$ — критическая скорость звука.

Все формулы можно представить в зависимости от чисел Маха: $M_\Gamma = u/c$, $M_M = u/V$.

Если преобразовать уравнение ударной адиабаты (3) с помощью условия $v_1 h_1 = v_2 h_2$ к виду

$$\frac{k+1}{2} (p_2^* - p_1^*) (v_1 - v_2) - (p_2^* - p_1^*) v_1 + k p_1^* (v_1 - v_2) + \frac{2-k}{2} \frac{(v_1 - v_2) h_1^2 v_1}{v_1 - (v_1 - v_2)} =$$

и воспользоваться оставшимися граничными условиями в форме

$$(p_2^* - p_1^*)(v_1 - v_2) = \rho_1 u_1^2; \quad (2)$$

$$(p_2^* - p_1^*)(v_1 - v_2) = (u_2 - u_1)^2, \quad (3)$$

получим

$$\begin{aligned} p_2^* - p_1^* &= \frac{\rho_1}{k+1} \left\{ \frac{k+3}{2} u_1^2 - k p_1^* v_1 - \left[\left(\frac{k+3}{2} u_1^2 - k p_1^* v_1 \right)^2 - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - u_1^2 (k+1) (2u_1^2 - 2k p_1^* v_1 - (2-k) h_1^2 v_1) \right]^{1/2} \right\}, \\ v_1 - v_2 &= \frac{v_1}{k+1} \left\{ \frac{k+3}{2} - \frac{k p_1^* v_1}{u_1^2} - \left[\left(\frac{k+3}{2} - \frac{k p_1^* v_1}{u_1^2} \right)^2 - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - (k+1) \left(2 - 2 \frac{k p_1^* v_1}{u_1^2} - (2-k) \frac{h_1^2 v_1}{u_1^2} \right) \right]^{1/2} \right\}, \end{aligned} \quad (II)$$

$$\begin{aligned} u_2 - u_1 &= \frac{1}{(k+1)u_1} \left\{ \left[\left(\frac{k+3}{2} u_1^2 - k p_1^* v_1 \right)^2 - u_1^2 (k+1) (2u_1^2 - 2k p_1^* v_1 - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - (2-k) h_1^2 v_1) \right]^{1/2} - \frac{k+3}{2} u_1^2 + k p_1^* v_1 \right\}, \end{aligned}$$

где $p^* = p + h^2/2$ — гидромагнитное давление, $v = 1/\rho$ — удельный объем.

При $h \rightarrow 0$ системы (I) и (II) дают результаты обычной гидродинамики, с ростом поля скачки убывают.

Если известно термодинамическое состояние среды до фронта и скорости в лабораторной системе координат по обе стороны фронта, то скорость распределения фронта D находится из уравнения

$$\begin{aligned} 2D^3 + D^2 [k(u_1 - u_2) - 3(u_1 + u_2)] + D[(u_1 + u_2)^2 + 2u_1 u_2 - \\ - k(u_1^2 - u_2^2) - 2c_{1m}^2] - (k+1)u_1[u_2^2 - a_{1m}^2 u_2/u_1 - (2-k)V_1^2/(k+1)] = 0; \end{aligned} \quad (4)$$

здесь $c_{1m} = (c_1^2 + V_1^2)^{1/2}$ — гидромагнитная скорость звука.

Полученные выше соотношения позволяют легко решить задачу об отражении перпендикулярной магнитогидродинамической ударной волны от абсолютно твердой стенки и значительно упрощают расчет распада произвольного одномерного плоского разрыва. Эти задачи представляют интерес при гидродинамическом рассмотрении первой стадии столкновения плазменных струй друг с другом или с твердой мишенью.

Для наклонной магнитогидродинамической ударной волны, когда поле параллельно фронту и перпендикулярно плоскости движения, граничные условия сводятся к виду, аналогичному виду для перпендикулярной магнитогидродинамической ударной волны, с добавлением к ним условия неразрывности параллельной фронту компоненты скорости. Все соотношения системы (I) и (II) можно применить и к этому случаю. Кроме того, здесь удастся получить уравнение ударной поляры в переменных u_{2x} , u_{2y} :

$$\begin{aligned} \frac{(u_{2x}^2 + u_{2y}^2 - u_1 u_{2x})^2}{u_{2x}^2 + u_{2y}^2 + u_1^2 - 2u_1 u_{2x}} + (u_{2x}^2 + u_{2y}^2 - u_1 u_{2x}) \frac{(u_{2x}^2 + u_{2y}^2 + u_1^2 - 2u_1 u_{2x})^{1/2}}{(k+1)u_1(u_1 - u_{2x})^2} \times \\ \times \left(2c_1^2 + \frac{(k-1)u_1^2(u_1 - u_{2x})^2}{u_{2x}^2 + u_{2y}^2 + u_1^2 - 2u_1 u_{2x}} + kV_1^2 \right) - \frac{(2-k)V_1^2}{k+1} = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

На рис. 1 дано семейство ударных поляр. Из него видно, что угол наклона фронта ударной волны φ увеличивается, а угол поворота потока χ

уменьшается с ростом поля, при этом ударная поляра стягивается в точку.

Если магнитное поле направлено произвольно по отношению к фронту, подбором системы координат можно перейти к случаю плоского течения, где поле и скорость лежат в одной плоскости по обе стороны фронта (4).

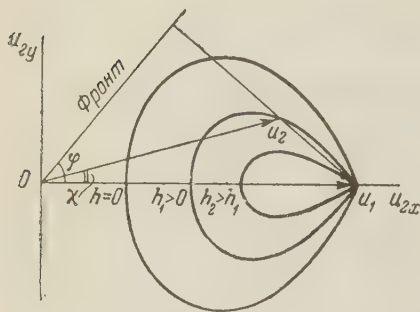


Рис. 1

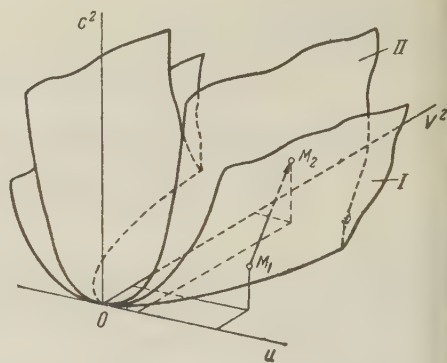


Рис. 2

Граничные условия для магнитогидродинамической ударной волны такого типа ⁽²⁾ допускают сведение уравнений четвертой степени к кубическим. Так, для компоненты за фронтом h_{2y} получается

$$h_{2y}^3 + h_{1y} \left[1 - (2-k) \left(1 - \frac{u_{1x}^2}{V_{1x}^2} \right) \right] h_{2y}^2 + \rho_1 \left(1 - \frac{u_{1x}^2}{V_{1x}^2} \right) (V_{1x}^2 - a_{1mx}^2) (k+1) h_{2y} - V_{1x}^3 h_{1y} \rho_1 \left(1 - \frac{u_{1x}^2}{V_{1x}^2} \right)^2 = 0, \quad (6)$$

где

$$a_{mx}^2 = \frac{2c^2 + (k-1)u_x^2 + kV_y^2}{k+1}, \quad V_{x,y} = \frac{H_{x,y}}{\sqrt{4\pi\rho}}.$$

Решения кубических уравнений затабулированы в широких пределах значений коэффициентов ⁽⁵⁾.

Наконец, в пространстве переменных u , V^2 , c^2 можно дать геометрическую интерпретацию гидромагнитного ударного перехода для плоского одномерного случая: точка M_1 с координатами (u_1, V_1^2, c_1^2) скачком переходит в точку $M_2(u_2, V_2^2, c_2^2)$ (см. рис. 2),

$$V_2^2 = \frac{a_{1m}^2}{2} \frac{k+1}{2-k} \left[\left(1 + 4 \frac{2-k}{k+1} \frac{u_1^2 V_1^2}{a_{1m}^4} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad (7)$$

$$c_2^2 = \left(V_1^2 - V_2^2 + \frac{u_1^2 - u_2^2}{2} \right) (k-1) + c_1^2 \quad (8)$$

(u_2 см. систему (I)).

Таким образом, область состояний перед фронтом ($u^2 \geq V^2 + c^2$, $V^2 \geq 0$, $c^2 \geq 0$) преобразуется в область состояний после фронта между поверхностями $u^2 = c^2 + V^2$ (поверхность I), $2(V_1^2 - V_2^2) + u_1^2 - u_2^2 + \frac{2c_1^2}{k-1} = 0$ (поверхность II). Поверхности $u^2 = c^2 + V^2$ соответствует тождественное преобразование (точки M_1 и M_2 совпадают), т. е. слабые разры-

ы распространяются со скоростью звука c_m . При $V = 0$ получаются результаты обычной гидродинамики ⁽⁶⁾.

Подобные упрощения при расчете ударных волн возможны в принципе всегда, когда в граничные условия на фронте вводятся дополнительные члены, характеризующие, например, излучение, действие космических лучей и т. д.

В заключение приношу благодарность проф. К. П. Станюковичу за обсуждение вопроса и ценные указания, а также Г. С. Голицыну за просмотр рукописи, полезные дискуссии и советы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. Hoffmann, E. Teller, Phys. Rev., 80, 692 (1950). ² H. L. Helfer, Astrophys. J., 117, 177 (1953). ³ А. С. Каплан, Межзвездная газодинамика, М., 1958. ⁴ С. И. Сыроватский, ЖЭТФ, 35, в. 6 (12), 1467 (1958). ⁵ Б. М. Шумяцкий, Таблицы для решения кубических уравнений методом основ, М.—Л., 1950. ⁶ Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, М., 1957.

Н. Н. КОЧИНА

ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЙ МАГНИТНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ, ПРЕДЕЛЬНЫХ К АВТОМОДЕЛЬНЫМ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 13 II 1959)

Рассмотрим одномерные неустановившиеся движения идеального электрически проводящего газа

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v}{\partial r} + \frac{(\nu-1) \rho v}{r} &= 0, \\ \frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial}{\partial r} (\rho + h_z + h_\varphi) + \frac{2}{r} h_\varphi \right] &= 0, \\ \frac{\partial p}{\partial t} + v \frac{\partial p}{\partial r} + \gamma p \left[\frac{\partial v}{\partial r} + (\nu-1) \frac{v}{r} \right] &= 0, \\ \frac{\partial h_z}{\partial t} + v \frac{\partial h_z}{\partial r} + 2 h_z \left[\frac{\partial v}{\partial r} + (\nu-1) \frac{v}{r} \right] &= 0, \\ \frac{\partial h_\varphi}{\partial t} + v \frac{\partial h_\varphi}{\partial r} + 2 h_\varphi \frac{\partial v}{\partial r} &= 0.\end{aligned}$$

Здесь обозначено

$$h_z = \frac{H_z^2}{8\pi}, \quad h_\varphi = \frac{H_\varphi^2}{8\pi}.$$

В случае цилиндрической симметрии ($\nu = 2$) магнитные силовые линии имеют форму винтовых линий, H_z — составляющая напряженности магнитного поля по оси симметрии, H_φ — трансверсальная составляющая; в случае плоской симметрии ($\nu = 1$) в уравнениях (1) следует положить $h_\varphi = 0$, γ — показатель адиабаты.

Л. И. Седовым найден вид решений уравнений одномерных неустановившихся движений газа, предельных к автомодельным, в отсутствие магнитных сил и получены соответствующие интегралы (1). Некоторые точные решения этих уравнений найдены автором данной статьи (2).

В настоящей статье производится обобщение этих результатов на случай магнитной гидродинамики.

Одномерные автомодельные движения газа в магнитном поле рассматривались В. П. Коробейниковым (3).

При наличии магнитных сил система (1) имеет решения, аналогичные найденным Л. И. Седовым (1):

$$\begin{aligned}v &= \frac{r_0}{t} V(\lambda), \quad p = \frac{a}{r_0^{k+3} t^s} R(\lambda), \quad \rho = \frac{a}{r_0^{k+1} t^{s+2}} P(\lambda), \\ h_z &= \frac{a}{r_0^{k+1} t^{s+2}} \mathcal{H}_z(\lambda), \quad \lambda = \frac{\tau}{t} e^{r/r_0}.\end{aligned}$$

$$v = \frac{r}{\tau} V(\lambda), \quad \rho = \frac{a}{r^{k+3\tau s}} R(\lambda), \quad p = \frac{a}{r^{k+1\tau s+2}} P(\lambda), \quad (4)$$

$$h_z = \frac{a}{r^{k+1\tau s+2}} \mathcal{H}_z(\lambda), \quad h_\varphi = \frac{a}{r^{k+1\tau s+2}} \mathcal{H}_\varphi(\lambda), \quad \lambda = \frac{r}{r_0} e^{-t/\tau}.$$

Здесь a, r_0, τ, k и s — некоторые константы, причем $[a] = \overline{ML^k T^s}$, $[r_0] = L$, $[\tau] = T$. Отметим, что решение (3) имеет место только для случая плоской симметрии.

Пользуясь формулами (3) или (4), запишем в безразмерном виде условия на фронте ударной волны:

$$R_1(V_1 - 1) = R_2(V_2 - 1), \quad (\mathcal{H}_{\varphi 1} + \mathcal{H}_{z1}) R_1^2 = (\mathcal{H}_{\varphi 2} + \mathcal{H}_{z2}) R_2^2,$$

$$R_1 V_1 (V_1 - 1) + P_1 + \mathcal{H}_{\varphi 1} + \mathcal{H}_{z1} = R_2 V_2 (V_2 - 1) + P_2 + \mathcal{H}_{\varphi 2} + \mathcal{H}_{z2}, \quad (5)$$

$$R_1(V_1 - 1) \left[\frac{V_1^2}{2} + \frac{1}{\gamma - 1} \frac{P_1}{R_1} + \frac{\mathcal{H}_{\varphi 1} + \mathcal{H}_{z1}}{R_1} \right] + (P_1 + \mathcal{H}_{\varphi 1} + \mathcal{H}_{z1}) V_1 =$$

$$= R_2(V_2 - 1) \left[\frac{V_2^2}{2} + \frac{1}{\gamma - 1} \frac{P_2}{R_2} + \frac{\mathcal{H}_{\varphi 2} + \mathcal{H}_{z2}}{R_2} \right] + (P_2 + \mathcal{H}_{\varphi 2} + \mathcal{H}_{z2}) V_2$$

(индексом 2 отмечены величины за фронтом ударной волны, [индексом 1 — перед фронтом]).

Для рассматриваемых одномерных движений малые возмущения распространяются со скоростью $\sqrt{\frac{\gamma P}{\rho} + \frac{H_z^2}{4\pi\rho} + \frac{H_\varphi^2}{4\pi\rho}}$ (имеются лишь ускоренные магнитозвуковые волны⁽⁴⁾). Таким образом, уравнение линии слабых разрывов в силу соотношений (2), (3) и (4) имеет вид

$$\frac{\gamma P}{R} + \frac{2}{R} (\mathcal{H}_\varphi + \mathcal{H}_z) = (V - 1)^2. \quad (6)$$

Остановимся подробнее на решениях вида (3). Пользуясь формулами (3), сведем уравнения движения (1) к системе четырех обыкновенных дифференциальных уравнений, которая имеет два интеграла — адиабатичности и замороженности:

$$P = C_1 R^{1+2/s} (1 - V)^{1+2/s-\gamma}, \quad \mathcal{H}_z = C_2 R^{1+2/s} (1 - V)^{-1+2/s}. \quad (7)$$

При $s = -2$ имеет место также интеграл энергии

$$(V - 1) \left(R V^2 + \frac{2}{\gamma - 1} P + 2 \mathcal{H}_z \right) + 2(P + \mathcal{H}_z) V = C_3. \quad (8)$$

λ находится квадратурой из уравнения

$$\ln \lambda = \ln C_4 + \frac{V}{s} - \frac{1}{s} \int (1 - V) \frac{d \ln R}{dV} dV. \quad (9)$$

Здесь C_1, C_2, C_3, C_4 — произвольные постоянные.

Таким образом, при $s = -2$, $\gamma = 1$ формулы (7) — (9) описывают точное решение системы (1), зависящее от четырех констант.

Вводя обозначения

$$w = \frac{\gamma P + 2 \mathcal{H}_z}{R}, \quad A = -\frac{(\gamma - 1)}{2} \frac{C_3}{C_1}, \quad B = \frac{(\gamma - 1) C_2}{C_1}, \quad (10)$$

получим из уравнений (7), (8) и (6) выражение для w в функции V и уравнение звуковой кривой:

$$w = \frac{\gamma(\gamma - 1)}{2} \frac{V^2(1 - V) \left[1 + \frac{2B}{\gamma(\gamma - 1)} (1 - V)^{\gamma-2} \right]}{[\gamma V - 1 + A(1 - V)^\gamma + B(2V - 1)(1 - V)^{\gamma-2}]}, \quad w = (1 - V)^2. \quad (11)$$

Случай $B = 0$ (отсутствие магнитного поля) рассмотрен в статье ⁽²⁾. Оказывается, что качественное поведение интегральных кривых (11) в плоскости (V, ω) такое же, как в случае $B = 0$, причем: 1) интегральные кривые, соответствующие случаю $A > B + 1$, аналогичны интегральным

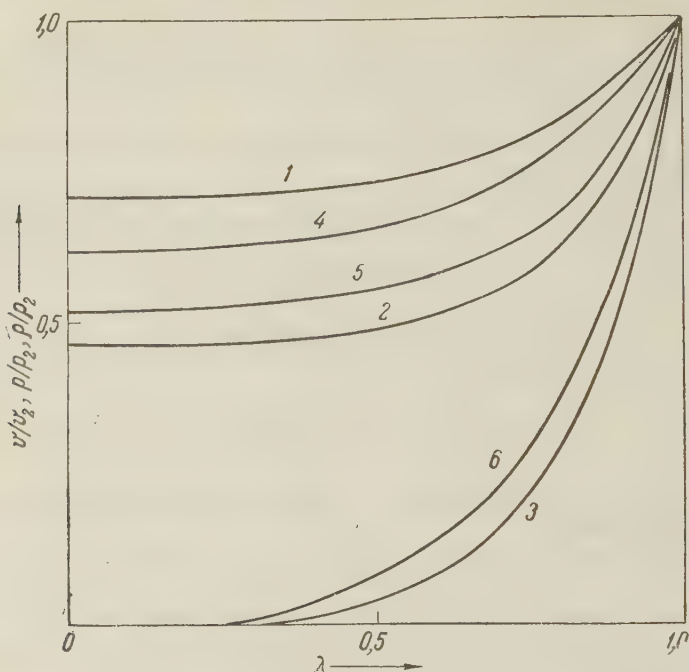


Рис. 1. 1 и 4 — v/v_2 ; 2 и 5 — p/p_2 ; 3 и 6 — p/p_2 . 1, 2 и 3 — при $k = 0,4$; 4, 5 и 6 — при $k = 0,8$ ($0 \leq \lambda \leq 1$)

кривым статьи ⁽²⁾ с $K > 1$; 2) соответствующие случаю $A = B + 1$ аналогичны кривым с $K = 1$; 3) соответствующие случаю $A < B + 1$ аналогичны

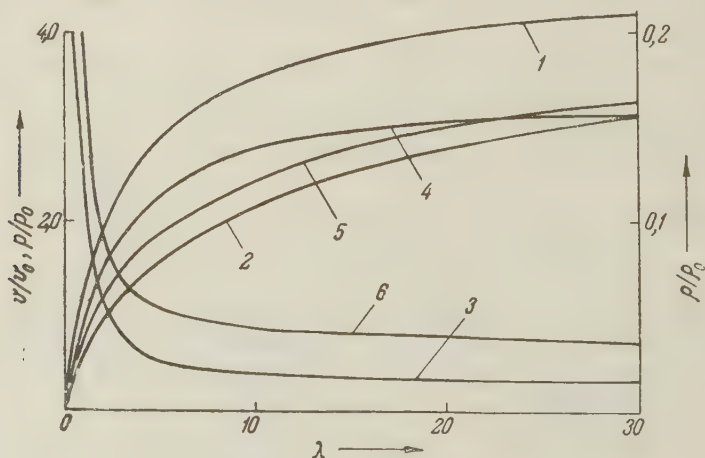


Рис. 2. 1 и 4 — v/v_0 ; 2 и 5 — p/p_0 ; 3 и 6 — p/p_0 . 1, 2 и 3 — при $k = 2$; 4, 5 и 6 — при $k = 5$

кривым с $K < 1$. В соответствии с этим в магнитной гидродинамике можно решать задачи, аналогичные рассмотренным в статье ⁽²⁾, учитывая при этом, что условия для h_z в силу формул (3) имеют такой же вид, как для p , а условия на скачках — вид (5).

На рис. 1 для случая $\gamma = 2$ даны кривые распределения характеристик движения v/v_2 , $\rho/\rho_2 = h_z/h_{z2}$, ρ/ρ_2 за фронтом ударной волны, распространяющейся по невозмущенному газу при взрыве, происходящем в момент $t = 0$ в точке $x = -\infty$ ($k = A/(B+1)$).

На рис. 2 также для случая $\gamma = 2$ представлены отношения v/v_0 , $\rho/\rho_0 = h_z/h_{z0}$, ρ/ρ_0 характеристик движения к их начальным распределениям, причем $v_0 = \beta e^{-r/r_0}$, $\rho_0 = \alpha$, $h_0 = \varepsilon$, $\rho_0 = \delta e^{2r/r_0}$.

Рассмотрим теперь решения системы (1) вида (4). Соответствующая система обыкновенных дифференциальных уравнений имеет следующие интегралы (адиабатичности и вмерзженности):

$$P = C_1 R^{\frac{k+1-\gamma\gamma}{k+3-\gamma}} (V-1)^{-\frac{[(k+3)(\gamma-1)+2]}{k+3-\gamma}}, \quad \mathcal{H}_\varphi = C_2 R^{\frac{k-1}{k+1}} (V-1)^{-\frac{k+3}{k+1}},$$

$$\mathcal{H}_z = C_3 R^{\frac{k+1-2\gamma}{k+3-\gamma}} (V-1)^{-\frac{(k+5)}{k+3-\gamma}} \quad (12)$$

Отметим еще раз, что при $\gamma = 1$ $\mathcal{H}_\varphi \equiv 0$.

При $k = \gamma - 1$ имеет место еще интеграл энергии

$$(P + \mathcal{H}_\varphi + \mathcal{H}_z)V + (V-1)\left(\frac{RV^2}{2} + \frac{P}{\gamma-1} + \mathcal{H}_\varphi + \mathcal{H}_z\right) = C_4. \quad (13)$$

Формулы (12) и (13) с учетом равенства $k = \gamma - 1$ дают неявную зависимость R от V :

$$\frac{RV^2(V-1)}{2} + \frac{C_1}{\gamma-1} (\gamma V-1)(V-1)^{-\frac{2+(2+\gamma)(\gamma-1)}{2}} R^{-\frac{\gamma(\gamma-1)}{2}} +$$

$$+ (2V-1) \left[C_2 (V-1)^{-2} + C_3 (V-1)^{-\frac{4+\gamma}{2}} R^{-\frac{\gamma}{2}} \right] = C_4. \quad (14)$$

λ определяется из уравнения

$$\ln \lambda = \ln C_5 + \frac{1}{(k+1)} \ln V + \frac{1}{(k+1)} \int \left(\frac{V-1}{V} \right) \frac{d \ln R}{dV} dV. \quad (15)$$

В случае $\gamma = 2$, $\gamma = 2$ решение (14) можно выписать в явном виде

$$\omega = \frac{(1-V)V^2}{2V-1} + \frac{C(1-V)}{2(2V-1)^2} \{ D(2V-1) + C(1-V)^2 \pm$$

$$\pm \sqrt{[D(2V-1) + C(1-V)^2]^2 + 4V^2(2V-1)(1-V)^2} \}, \quad (16)$$

где введены обозначения $C_4 = -C \left(\frac{C_1 + C_3}{2} \right)^{1/2}$, $C_2 = D \left(\frac{C_1 + C_3}{2} \right)^{1/2}$.

При $D = 0$, т. е. $C_2 = 0$, формула (16) совпадает с формулой (3.9) статьи (2), если положить в (3.9) $\gamma = 2$. Пользуясь решением (16), можно рассматривать задачи, аналогичные изложенным в статье (2).

Отметим, что в статье (5) указано, что уравнения гидродинамики плазмы имеют решения вида, аналогичного (3) и (4).

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
2 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, М., 1957.
² Н. Н. Кочина, Прикл. матем. и мех., 21, в. 4 (1957). ³ В. П. Коробейник,
в, ДАН, 121, № 4 (1958). ⁴ N. Herlofson, Nature, 165, 1020 (1950).
А. В. Ведынов, ЖЭТФ, 33, в. 6 (1957).

Г. А. ЛЮБИМОВ

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РЕЖИМ ДЕТОНАЦИИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 11 II 1959)

При решении задач о распространении детонационной волны по газу в электромагнитном поле необходимо учитывать, что газ после прохождения детонационной волны становится проводящим.

Рассмотрим стационарную детонационную волну. Перед волной проводимость газа считаем равной нулю ($\sigma_1 = 0$) и задаем все параметры набегающего потока, а также напряженность электрического и магнитного поля, которые считаем параллельными фронту волны. За волной проводимость газа считаем равной бесконечности ($\sigma_2 = \infty$).

В этом случае условия на детонационной волне примут вид:

$$\begin{aligned} \rho_1 v_1 &= \rho_2 v_2, \\ p_1 + \rho_1 v_1^2 + \frac{1}{8\pi} H_1^2 &= p_2 + \rho_2 v_2^2 + \frac{1}{8\pi} H_2^2, \\ \rho_1 v_1 \left(\frac{v_1^2}{2} + i_1 \right) - \frac{c}{4\pi} E_1 H_1 &= \rho_2 v_2 \left(\frac{v_2^2}{2} + i_2 \right) - \frac{c}{4\pi} E_2 H_2 + q, \\ E_1 &= E_2 = -\frac{1}{c} v_2 H_2. \end{aligned}$$

Здесь i — теплосодержание единицы массы газа, c — скорость света, остальные обозначения общеприняты. Эти же условия связывают значения параметров потока и поля на границах некоторой переходной зоны, разделяющей два поступательных потока, если $\sigma_1 = 0$, $\sigma = \sigma_0 \neq \infty$ и движение в переходной зоне одномерно.

Детонационная адиабата может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \frac{p_2 + p_1}{2} (V_2 - V_1) - \frac{1}{16\pi} (H_2^2 - H_1^2) (V_1 + V_2) - \\ - \frac{1}{4\pi} H_2 V_2 (H_1 - H_2) + Q_1 = 0; \end{aligned}$$

ε — внутренняя энергия единицы массы газа, Q — теплота реакции единицы массы газа, V — удельный объем. Общая теория адиабаты может быть построена аналогично теории ударной адиабаты (1).

Оставляя в стороне общую теорию, приведем примеры, когда наличие электромагнитного поля приводит к осуществлению режимов детонации недопустимых в обычных условиях без поля.

1. Рассмотрим стационарную детонационную волну, причем $E_1 = -\frac{1}{c} v_1 H_1$, где $k = \frac{p_1}{p_2}$ в детонационной волне с теми же параметрами набегающего потока, но при отсутствии поля. В этом случае $H_1 = H_2$, и адиабата в плоскости (p, V) переходит в обычную детонационную адиабату.

Будем считать, что скорость газа за детонационной волной равна скорости распространения малых возмущений по газу за волной (условие Жуг-Чепмана). Если поля нет, то этому режиму соответствуют наименьшие возможные уплотнения, наибольшие скорости газа за волной и наименьшие

ности набегающего потока. При наличии электромагнитного поля детонационная адиабата остается прежней, а скорость распространения малых возмущений за волной возрастает

$$a_2^2 = a_0^2 + \frac{H_1^2}{4\pi\rho_2};$$

a_0 — скорость распространения малых возмущений при $H_1 = 0$. Выполнение условия Жуге — Чепмана в этом случае приводит к увеличению скорости газа за волной по сравнению со случаем $H_1 = 0$ и, следовательно, к уменьшению уплотнения и давления газа за волной. Этому режиму детонации соответствуют точки, лежащие ниже точки Жуге на детонационной адиабате и неосуществимые в обычных условиях без отвода энергии на детонационном фронте.

II. Рассмотрим цилиндрическую детонационную волну, распространяющуюся по среде с постоянной плотностью. Будем считать, что в неподвижной системе координат напряженности электрического и магнитного полей связаны соотношением

$$\mathbf{E}_1 = -\frac{1}{c} [\mathbf{D}\mathbf{H}_1];$$

D — скорость распространения детонационной волны. Тогда в этой же системе координат $H_2 = E_2 = 0$, и течение газа за волной описывается уравнениями обычной газовой динамики.

В обозначениях работы (2) условия на детонационной волне для безразмерных функций, описывающих движение, могут быть написаны в виде

$$R_2 = R_1 \left[\frac{\gamma_2}{\gamma_2 + 1} \left(1 + \frac{z_1}{\gamma_1} \right) (1 - \Lambda) \right]^{-1}, \quad V_2 = 1 - \left[\frac{\gamma_2}{\gamma_2 + 1} \left(1 + \frac{z_1}{\gamma_1} \right) (1 - \Lambda) \right], \quad (3)$$

$$Z_2 = \frac{\gamma_2^2}{(\gamma_2 + 1)^2} \left(1 + \frac{z_1}{\gamma_1} \right) (1 - \Lambda) (1 + \gamma_2 \Lambda),$$

$$\Lambda^2 = 1 - \frac{\gamma_2^2 - 1}{\gamma_2^2} \frac{\frac{2}{\gamma_1 - 1} z_1 + 1 + \frac{2Q}{D^2}}{\left(1 + \frac{z_1}{\gamma_1} + \frac{H_1^2}{8\pi\rho_1 D^2} \right)^2}.$$

С точки зрения анализа уравнений движения допустимыми являются значения $\Lambda \leq 0$, причем $\Lambda = 0$ соответствует режиму Жуге — Чепмана, $\Lambda < 0$ соответствуют режимы, невозможные в обычной газовой динамике без отвода энергии на детонационном фронте.

Зададим скорость D так, чтобы при $H_1 = 0$ осуществлялся режим Жуге — Чепмана. Тогда при $H_1 \neq 0$ и при той же скорости волны будем иметь $\Lambda \neq 0$. При интеграции уравнений движения в этом случае надо двигаться по интегральным кривым, соответствующим $\Lambda < 0$. Анализ соотношений (3) показывает, что при этом будут осуществляться режимы с меньшим уплотнением и меньшим давлением по сравнению со случаем $H_1 = 0$, т. е. будут осуществляться режимы, невозможные в обычных условиях без отвода энергии.

При выполнении условия Жуге — Чепмана детонационная волна в случае $H_1 \neq 0$ распространяется со скоростью меньшей, чем в случае $H_1 = 0$.

Приведенные примеры показывают, что при помощи электромагнитного поля можно влиять на режимы детонации, причем в некоторых условиях получать режимы, недопустимые при отсутствии поля.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. А. Любимов, ДАН, 126, № 2 (1959). ² Л. И. Седов, Методы подобия и размерности в механике, 1957.

Г. Я. ПОПОВ

ИЗГИБ ПОЛУБЕСКОНЕЧНОЙ ПЛИТЫ НА КОМБИНИРОВАННОМ УПРУГОМ ОСНОВАНИИ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 17 X 1958)

В настоящей работе приводится точное решение задачи об изгибе полубесконечной плиты на упругом основании, представляющем собой упругое полупространство (с постоянными E_0, ν_0), которое покрывается системой отдельно стоящих пружин с жесткостью k . Частным случаем задачи является задача об изгибе полубесконечной плиты на упругом полупространстве ($k = 0$).

1. Если полубесконечная плита ($x \geq 0, -\infty < y < \infty$) с жесткостью D нагружена нагрузкой типа $q(x, y) = \delta(x-b) \cos \lambda y$ ($\lambda, b \geq 0$), где $\delta(t)$ — импульсная функция, то прогибы плиты $w(x, y)$ и напряжение под плитой $p(x, y) = p_\lambda(x) \cos \lambda y$, $p_\lambda(x) \equiv 0$ при $x < 0$, будут иметь аналогичный вид ^(3, 5):

$$w(x, y) = \theta \pi u_\lambda(x) \cos \lambda y, \quad x \geq 0; \quad \theta = 2(1 - \nu_0^2)(\pi E_0)^{-1},$$

где ⁽⁵⁾

$$u_\lambda(x) = \pi^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} K_0(\lambda |x-s|) p_\lambda(s) ds + \mu^{-1} p_\lambda(x); \quad \mu = \pi \theta k^{-1}.$$

С другой стороны, принимая во внимание бигармоническое уравнение для прогиба плиты, найдем

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \lambda^2\right)^2 u_\lambda(x) = c^3 [\delta(x-b) - p_\lambda(x)], \quad x \geq 0; \quad c^{-3} = \theta D \pi.$$

Общим исчезающим при $x \rightarrow \infty$ решением этого уравнения будет функция

$$u_\lambda(x) = (a' + a'' \lambda x) e^{-\lambda x} + c^3 \int_{-\infty}^{\infty} G(\lambda |x-s|) [\delta(s-b) - p_\lambda(s)] ds, \quad x \geq 0,$$

где

$$G(\lambda |t|) = \frac{1 + \lambda |t|}{4\lambda^3} e^{-\lambda |t|} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\pm i\zeta t}}{(\zeta^2 + \lambda^2)^2} d\zeta.$$

Приравнявая (4) и (2), получим уравнение для $p_\lambda(x)$:

$$p_\lambda(x) + \int_0^{\infty} k(\lambda |x-s|) p_\lambda(s) ds = \mu (a' + a'' \lambda x) e^{-\lambda x} + c^3 \mu G(\lambda |x-b|), \quad x \geq 0,$$

где

$$k(\lambda |t|) = c^3 \mu G(\lambda |t|) + \pi^{-1} \mu K_0(\lambda |t|).$$

Можно убедиться, что

$$\rho_\lambda(x) = \Phi_\lambda(x) + c^3 \Phi_\lambda^{(b)}(x), \quad (8)$$

где

$$\Phi_\lambda^{(b)}(x) = \mu \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ib\zeta} \varphi_\zeta(x)}{(\zeta^2 + \lambda^2)^2} d\zeta, \quad (9)$$

$$\Phi_\lambda(x) = \mu a' \varphi_{i\lambda}(x) - \mu i \lambda a'' \frac{\partial \varphi_\zeta(x)}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=i\lambda} = \mu \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{P(w) \psi_\lambda(w)}{(w + i\lambda)^2} e^{-iwx} dw, \quad (10)$$

$$P(w) = A_0 + (w + i\lambda) A_1, \quad A_0 = i\lambda a'' \psi_\lambda(i\lambda), \quad A_1 = a' \psi_\lambda(i\lambda) - i\lambda a'' \psi_\lambda'(i\lambda). \quad (11)$$

Через $\varphi_\zeta(x)$ обозначено решение уравнения

$$\varphi_\zeta(x) + \int_0^\infty k(\lambda | x - s |) \varphi_\zeta(s) ds = e^{i\zeta x}, \quad x \geq 0, \quad (12)$$

которое, как известно ^(1, 2), имеет вид:

$$\varphi_\zeta(x) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\psi_\lambda(w) \psi_\lambda(\zeta)}{w + \zeta} e^{-iwx} dw, \quad \text{Im } \zeta > 0. \quad (13)$$

При этом $\psi_\lambda(w)$ должна ^(1, 2): 1) быть регулярной и отличной от нуля в верхней полуплоскости; 2) равняться единице на бесконечности; 3) удовлетворять уравнению

$$\left[1 + \int_{-\infty}^{\infty} k(\lambda | t |) e^{iwt} dt \right]^{-1} = \frac{(w^2 + \lambda^2)^2}{P_0(\sqrt{w^2 + \lambda^2})} = \psi_\lambda(w) \psi_\lambda(-w), \quad (14)$$

где

$$P_0(z) = z^4 + \mu z^3 + \mu c^3. \quad (15)$$

Функцию $\psi_\lambda(w)$ можно найти, воспользовавшись тем, что решение функционального уравнения

$$[\sqrt{w^2 + \lambda^2} - a_j]^{-1} \sqrt{w^2 + \lambda^2} = \chi_j(w) \chi_j(-w), \quad j = 1, 2, \dots, \quad (16)$$

обладающее свойствами 1) и 2), известно ⁽²⁾:

$$\chi_j(w) = \chi_j(i\lambda \cos t) = \sqrt{\frac{\cos \tau + 1}{\cos \tau + \cos \sigma_j}} \exp \left[\frac{1}{2\pi} \int_{\tau - \sigma_j}^{\tau + \sigma_j} \frac{u}{\sin u} du \right], \quad \sin \sigma_j = \frac{a_j}{\lambda}. \quad (17)$$

Представив затем левую часть уравнения (14) в виде

$$\prod_{j=1}^4 \left\{ \frac{\sqrt{w^2 + \lambda^2}}{\sqrt{w^2 + \lambda^2} - a_j} \right\} = \psi_\lambda(w) \psi_\lambda(-w), \quad \text{Re } \sqrt{w^2 + \lambda^2} > 0, \quad (18)$$

получим *

$$\psi_\lambda(w) = \prod_{j=1}^4 \chi_j(w), \quad \psi_\lambda(\infty) = 1. \quad (19)$$

* Числа a_j ($j = 1, 2, 3, 4$) суть корни полинома (15). Можно показать, что только два из них, являясь комплексно-сопряженными, лежат в правой полуплоскости: $\text{Re } a_j > 0$, $j = 1, 2$. Поэтому функция (19), равная согласно (14) $\psi_\lambda(w) = (w^2 + \lambda^2)^2 P_0^{-1}(\sqrt{w^2 + \lambda^2}) \psi_\lambda^{-1}(-w)$, имеет только такие особые точки (ср. ⁽⁵⁾): одну точку ветвления $w = -i\lambda$, два острых полюса $w = -a_j$, $a_j = \sqrt{a_j^2 - \lambda^2}$, $\text{Im } \sqrt{a_j^2 - \lambda^2} > 0$, $j = 1, 2$, причем $\text{Res}_{w=-a_j} \psi_\lambda(w) =$

$$-i \frac{(-1)^j a_j^5 \psi_\lambda^{-1}(a_j)}{2(a_j - a_3)(a_j - a_4) \alpha_j \text{Im } a_j} = -ir_j, \quad j = 1, 2.$$

2. Преобразуем правую часть формулы (10) путем деформирования пути интегрирования в петлю, охватывающую луч $(-i\lambda, -i\infty)$; в результате будем иметь (ср. (5))

$$\frac{\Phi_\lambda(x)}{\mu} = \frac{i\mu}{\pi} \int_\lambda^\infty \frac{P(-is) (s^2 - x^2)^{1/2} (s + \lambda)^2 e^{-sx}}{P_0(i\sqrt{s^2 - \lambda^2}) P_0(-i\sqrt{s^2 - \lambda^2}) \psi_\lambda(is)} ds - i \sum_{j=1}^2 \frac{r_j P(-\alpha_j)}{(i\lambda - \alpha_j)^2} e^{i\alpha_j x}, \quad x \geq 0. \quad (20)$$

Совершив аналогичные преобразования над правой частью (13) и затем подставив ее в (9), получим:

$$\begin{aligned} \frac{\Phi_\lambda^{(b)}(x)}{\mu} = & \frac{\mu}{\pi} \int_\lambda^\infty \frac{I_b(is) (s^2 - \lambda^2)^{1/2} e^{-sx} ds}{P_0(i\sqrt{s^2 - \lambda^2}) P_0(-i\sqrt{s^2 - \lambda^2}) \psi_\lambda(is)} + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{i(x-b)u}}{P_0(\sqrt{u^2 + \lambda^2})} du + \\ & + \sum_{j=1}^2 r_j I_b(\alpha_j) e^{i\alpha_j x}, \quad x \geq 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь через $I_b(z)$ обозначен интеграл типа Коши по бесконечной прямой (4)

$$I_b(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^\infty \frac{\psi_\lambda(u) e^{-ibu}}{(u^2 + \lambda^2)^2 (u - z)} du. \quad (22)$$

Коэффициенты A_0 и A_1 произвольного полинома $P(w)$ найдем, удовлетворив краевым условиям для плиты:

$$u_\lambda^{(2)}(+0) - \lambda^2 u_\lambda^{(0)}(+0) = 0; \quad u_\lambda^{(3)}(+0) - (2 - \lambda) \lambda^2 u_\lambda^{(1)}(+0) = 0. \quad (23)$$

Для этого представим функцию $u_\lambda(x) = u_\lambda^{(0)}(x)$ и ее производные в виде

$$u_\lambda^{(n)}(x) = U_\lambda^{(n)}(x) + c^3 U_b^{(n)}(x, \lambda), \quad n = 0, 1, 2, 3, \quad x \geq 0, \quad (24)$$

где

$$\begin{aligned} U_\lambda^{(n)}(x) = & (-1)^{n+1} \frac{c^3 \mu^2}{\pi} \int_\lambda^\infty \frac{P(-is) (s + \lambda)^2 \psi_\lambda^{-1}(is) s^n e^{-sx}}{\sqrt{s^2 - \lambda^2} P_0(i\sqrt{s^2 - \lambda^2}) P_0(-i\sqrt{s^2 - \lambda^2})} ds - \\ & - \sum_{j=1}^2 r_j \frac{(\mu + a_j)}{a_j (i\lambda - a_j)^2} P(-\alpha_j) (i\alpha_j)^n e^{i\alpha_j x}, \quad x \geq 0, \quad n = 0, 1, 2, 3; \\ U_b^{(n)}(x, \lambda) = & (-1)^{n+1} \frac{c^3 \mu^2}{\pi} \int_\lambda^\infty \frac{(s^2 - \lambda^2)^{1/2} I_b(is) s^n e^{-sx} ds}{P_0(i\sqrt{s^2 - \lambda^2}) P_0(-i\sqrt{s^2 - \lambda^2}) \psi_\lambda(is)} + \\ & + \sum_{j=1}^2 \frac{r_j}{a_j} (\mu + a_j) I_b(\alpha_j) (i\alpha_j)^n e^{i\alpha_j x} + \\ & + \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{(\mu + \sqrt{u^2 + \lambda^2}) e^{i(x-b)u}}{\sqrt{u^2 + \lambda^2} P_0(\sqrt{u^2 + \lambda^2})} (-iu)^n du, \quad x \geq 0. \end{aligned} \quad (25)$$

Имея в виду (24) — (26) и (11), запишем *

$$u_\lambda^{(n)}(+0) = A_0 f_0^{(n)} + A_1 f_1^{(n)} + c^3 U_b^{(n)}(0, \lambda), \quad n = 0, 1, 2, 3, \quad (26)$$

* Чтобы получить формулу (25), следует подставить (10) в (2) вместо p_λ , изменить порядок интегрирования и в полученном однократном интеграле (ср. (2)) продеформировать путь интегрирования в петлю $(-i\lambda, -i\infty)$. Формулу (26) получим, если в (13) перенесем путь интегрирования параллельно самому себе на достаточно малое расстояние (в этом случае это законно) в нижнюю полуплоскость, после чего подставим (13) в (9). Затем (9) подставим в (2) вместо $p_\lambda(x)$ и после изменения порядка интегрирования преобразуем внутренний интеграл, продеформировав путь интегрирования (ср. (3)).

Заметим, что последний член в правой части формулы (26) представлен в виде условно сходящегося (при $n=3$) несобственного интеграла. Однако посредством деформирования пути интегрирования можно преобразовать его в быстро сходящийся интеграл. То же относится и к интегралу (22).

$$f_0^{(n)} = (-1)^{n+1} \frac{c^3 \mu^2}{\pi} \int_{\lambda}^{\infty} \frac{(s + \lambda)^2 \psi_{\lambda}^{-1}(is) s^n ds}{V s^2 - \lambda^2 P_0(i \sqrt{s^2 - \lambda^2}) P_0(-i \sqrt{s^2 - \lambda^2})} - \\ - i \sum_{j=1}^2 \frac{r_j (i a_j)^n}{a_j (i \lambda - a_j)^2} (\mu + a_j). \quad (28)$$

Выражение для $f_1^{(n)}$ получим из (28), если подынтегральное выражение умножим на $(s - \lambda)$, а под знаком суммы вместо $(i \lambda - a_j)^2$ напомним $-\alpha_j$.

Имея в виду (27), вместо (23) будем иметь

$$\sum_{j=0}^1 [f_j^{(2)} - \nu \lambda^2 f_j^{(0)}] A_j = c^3 [\nu \lambda^2 U_b^{(0)}(0, \lambda) - U_b^{(2)}(0, \lambda)], \quad (29) \\ \sum_{j=0}^1 [f_j^{(3)} - (2 - \nu) \lambda^2 f_j^{(1)}] A_j = c^3 [(2 - \nu) \lambda^2 U_b^{(1)}(0, \lambda) - U_b^{(3)}(0, \lambda)].$$

Найдя из этих уравнений коэффициенты полинома $P(w)$ и подставив в (20), мы получим следующую формулу для напряжения под полубесконечной плитой, нагруженной единичной силой в точке $(x = b \geq 0, y = 0)$:

$$p(x, y) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} [\Phi_{\lambda}(x) + c^3 \Phi_{\lambda}^{(6)}(x)] \cos \lambda y d\lambda, \quad x \geq 0. \quad (30)$$

Аналогично для прогибов плиты будем иметь *

$$w(x, y) = \frac{1}{\pi D} \int_0^{\infty} [c^{-3} U_{\lambda}(x) + U_b(x; \lambda)] \cos \lambda y d\lambda, \quad x \geq 0. \quad (31)$$

Поступило
14 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Фок, Матем. сборн., 14 (56), в. 1—2 (1944). ² Г. А. Гринберг, А. Фок, К теории береговой рефракции электромагнитных волн. Исследования по распространению радиоволн, 2, 1948. ³ Б. Г. Коренев, ДАН, 78, № 3 (1951). Н. И. Мусхелишвили, Некоторые основные задачи математической теории упругости, 1954. ⁵ Г. Я. Попов, Изв. высш. учебн. завед., Математика, № 1, 1957.

* В силу единственности решения уравнения (12) в классе интегрируемых функций вещественности коэффициентов a' и a'' в уравнении (6) правые части формул (30) (31) — вещественные функции.

В. Л. БОНЧ-БРУЕВИЧ

К ТЕОРИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ФУНКЦИЙ ГРИНА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 16 II 1959)

§ 1. Введение. Функция Грина и корреляционные функции. Метод квантовых функций Грина оказался весьма полезным при решении ряда задач квантовой механики многих тел, в частности в электронной теории твердого тела (¹⁻³). В работах (¹⁻³) (равно как в (⁴)), однако, задача была поставлена чисто механическим образом; в то же время в системах, где тепловое движение существенно, интересен, по-видимому, не энергетический спектр сам по себе, а некоторые усредненные величины. Для исследования этих величин, по-видимому, удобен аппарат температурных квантовых функций Грина, определяемых, как известно, равенствами типа

$$G_{ss'}(x, x') = i \text{Sp} e^{\beta\Omega + \mu N - \beta NT} \{ \psi_s(x) \bar{\psi}_{s'}(x') \} \equiv i \langle T \{ \psi_s(x) \bar{\psi}_{s'}(x') \} \rangle. \quad (1)$$

здесь x, x' — 4-точки; s, s' — спиновые индексы; $\psi, \bar{\psi}$ — фермиевские операторы в представлении Гейзенберга; $\beta = 1/kT$; μ — приведенный химический потенциал; $\Omega(\mu, T)$ — термодинамический потенциал; N — оператор полного числа частиц; H — полный гамильтониан. Аналогично определяются и все прочие функции Грина. Очевидно, функция (1) непосредственно связана одночастичной матрицей плотности R_1 (ср. (⁵)).

Легко видеть, что парные корреляционные функции также можно выразить через $G(x, x')$. Рассмотрим сначала пространственно однородный случай, полагая ($\hbar = 1$)

$$\begin{aligned} \psi_s(x) &= \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_p a_s(p, x_0) e^{ipx}, \\ G_{ss'}(x, x') &= \frac{1}{V} \sum_p G_{ss'}(p, x_0 - x'_0) e^{i(p, x - x')}. \end{aligned} \quad (2)$$

Очевидно,

$$G_{ss'}(p, x_0 - x'_0) = i \langle T \{ a_s(p, x_0) \bar{a}_{s'}(p, x'_0) \} \rangle. \quad (3)$$

Заметим, что $N = \sum_{s, p} \bar{a}_s(p, x_0) a_s(p, x_0)$ (время, к которому относятся фигурирующие здесь операторы, безразлично, так как N есть интеграл движения) и введем формально величину \tilde{G} , отличающуюся от G заменой N на $\sum_{s, p} \mu(s, p) \bar{a}_s(p, x_0) a_s(p, x_0)$.

Очевидно,

$$G = \lim_{\mu(s, p) \rightarrow \mu} \tilde{G}. \quad (4)$$

Как известно ⁽⁶⁾, диагональный элемент двухчастичной матрицы плотности в пространстве импульсов есть

$$R_2(\mathbf{p}', s'; \mathbf{p}, s) = \langle \bar{a}_{s'}(\mathbf{p}') \bar{a}_s(\mathbf{p}) a_s(\mathbf{p}) a_{s'}(\mathbf{p}') \rangle. \quad (1)$$

Положим в (3) $x_0 < x'_0$, $s' = s$ и продифференцируем по $\mu(s', \mathbf{p}')$. На основании (4) и (5) получим:

$$R_2(\mathbf{p}', s'; \mathbf{p}, s) = n(\mathbf{p}, s) n(\mathbf{p}', s') - \Delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \delta_{ss'} n(\mathbf{p}, s) + \\ + \lim_{\mu(\mathbf{p}, s) \rightarrow \mu} \frac{\partial \tilde{n}(\mathbf{p}, s)}{\partial \mu(s', \mathbf{p}')^*} \quad (2)$$

Здесь Δ — дельта-функция дискретного аргумента, $n(\mathbf{p}, s)$ — среднее число заполнения состояния (\mathbf{p}, s) . В частности, для свободного электронного газа, когда $n(\mathbf{p}, s)$ дается функцией Ферми, формула (6) принимает тривиальный вид

$$R_2(\mathbf{p}', s'; \mathbf{p}, s) = n(\mathbf{p}, s) n(\mathbf{p}', s') - \Delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \Delta_{ss'} n^2(\mathbf{p}, s). \quad (3)$$

Отсюда ясно, что наличие динамической корреляции по импульсу связано с отклонением $n(\mathbf{p}, s)$ от фермиевского вида, т. е. с квантовыми эффектами взаимодействия. Аналогичным путем легко получить выражение и для функции корреляции по любым переменным λ .

Действительно, положим $\phi_s(x) = \int d\lambda a_s(\lambda, x_0) \varphi_\lambda(x)$, где $\varphi_\lambda(x)$ — собственные функции интересующего нас оператора, принадлежащие собственным значениям λ , и произведем формальную замену $\mu N \rightarrow \int d\lambda' d\lambda'' \sum_{s'} \mu(\lambda', \lambda''; s') \bar{a}_{s'}(\lambda', x_0) a_{s'}(\lambda'', x_0)$. Тогда

$$R_2(\lambda'_1, s', \lambda'_2, s'; \lambda_2, s, \lambda_1, s) = R_1(\lambda'_1, s'; \lambda'_2, s') R_1(\lambda_2, s; \lambda_1, s) - \\ - \delta(\lambda'_2 - \lambda_2) \Delta_{ss'} R_1(\lambda'_1, s'; \lambda_1, s') + \lim_{\mu(\lambda', \lambda'', s) \rightarrow \delta(\lambda' - \lambda) \mu} \frac{\delta \tilde{R}_1(\lambda_2, s; \lambda_1, s)}{\delta \mu(\lambda'_1, \lambda'_2; s')}.$$

Естественно, предполагается, что в правых частях (6), (7) и (8) в случае необходимости выполнена соответствующая антисимметризация.

§ 2. Эффективное волновое уравнение. Важнейшим свойством функций Грина является наличие спектральных представлений полученных в (7). Именно это обстоятельство позволяет использовать аппарат функций Грина для исследования энергетических спектров систем многих частиц ⁽⁸⁾. Как показано в ⁽⁹⁾, спектральные представления имеют место и для температурных функций Грина; из результатов работы явствует, что, как и в «чисто механическом» случае, полюса их фурье-преобразований связаны с эффективной энергией и затуханием соответствующих возбуждений*. Нетрудно убедиться, что названные величины представляют собой собственные значения некоторой формально «одночастичной» задачи. Действительно, обозначим через $K(x, x')$ какую-нибудь величину типа (3). В силу наличия T -произведения в правой части (1), $K(x, x')$ удовлетворяет уравнению типа

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x_0} - L_1 \right) K(x, x') + \int L_2(x, x'') K(x'', x') dx'' = \delta(x - x'),$$

где L_1 — оператор, содержащий производные по компонентам x ; L_2 — скалярное ядро (вообще говоря, зависящее от K); естественно, наряду с (1) надо писать и сопряженное уравнение.

* Правильнее сказать, что в этом состоит наиболее разумное определение понятия «энергии и затухания» возбуждений в термодинамической системе. Именно так определяемые величины фактически обычно и употребляются.

Предположим, что L_1 не зависит явно от x_0, x'_0 , а $L_2 = L_2(x, x''; x_0 - x'_0)$ очевидно, это необходимые условия возможности стационарной постановки задачи). Введем фурье-образы типа

$$K(x, x') = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega(x_0 - x'_0)} K(x, x'; \omega).$$

получаем для $K(x, x'; \omega)$ уравнение, которое можно символически записать в виде

$$(\hbar\omega - L)K = 1; \quad L = L_1 + L_2. \quad (10)$$

Отсюда явствует, что полюса функции $K(x, x'; \omega)$ суть частоты ω , при которых собственное значение оператора $\hbar\omega - L$ равно нулю. Таким образом, определение этих полюсов сводится к решению однородной (вообще говоря, неэрмитовой) задачи

$$(\hbar\omega - L_1)\varphi(x) + \int L_2(x, x'; \omega)\varphi(x')dx' = 0, \quad (11)$$

где $\varphi(x)$ — вспомогательная функция. Это есть «эффективное волновое уравнение», частным случаем которого является, например, уравнение Дирака с радиационными поправками ⁽¹¹⁾.

В связи с уравнением (11) следует подчеркнуть два обстоятельства. Во-первых, оно получено без каких-либо предположений о малости взаимодействия, разложимости в ряды и т. д., и интерпретация его основана исключительно на спектральных свойствах функций Грина, т. е. на точных закономерностях. Во-вторых, в силу нелинейности исходной задачи (9) функции $K(x, y)$, вообще говоря, не имеют простого смысла. Лишь в приближенной постановке задачи (когда в разложении массового и поляризационного операторов по степеням константы связи оставляются лишь первые члены) задача (9) становится линейной, и $K(x, y)$ выражается через решения (11) по обычной формуле (с тем или иным правилом обхода полюсов — в зависимости от конкретной природы функции K). Уравнение (11) дает, по-видимому, наиболее наглядное обоснование идее о газе элементарных возбуждений, спектр которых зависит от температуры*.

§ 3. Функция распределения по импульсам в невырожденном электронном газе. Применим развитую методику для вычисления функции распределения по импульсам в невырожденном электронном газе (эта задача, по-видимому, представляет интерес для теории полупроводников типа германия). Пользуясь спектральной теоремой ^(9, 10), легко находим

$$n(p) = 2(2\pi)^3 \int_{-\infty}^{+\infty} dk_0 \frac{\text{Im } G(k, k_0)}{e^{\beta \hbar k_0 - \mu} - 1}, \quad p = \hbar k. \quad (12)$$

Множитель $(2\pi)^3$ связан с нормировкой; в отличие от § 1, здесь удобно пользоваться непрерывным спектром, полагая

$$G(x, x') = \int dk G(k) e^{-i(k, x - x')}, \quad dk = dk dk_0, \quad kx = k_0 x_0 - kx. \quad (13)$$

Для $G(k)$ имеем ^(1, 10)

$$G(k) = \frac{G_0(k)}{1 + (2\pi)^3 M(k) G(k)}, \quad (14)$$

где $M(k)$ — массовый оператор; G_0 — фермионная функция Грина в отсутствие взаимодействия ⁽⁵⁾

$$G_0(k) = -\frac{\hbar}{(2\pi)^4} \frac{\hbar k_0 - W_0(p) + i\eta(2n_p^{(0)} - 1)}{[\hbar k_0 - W_0(p)]^2 + \eta^2}. \quad (15)$$

* Естественно, все рассуждения применимы и для «механических» функций Грина, получаемых усреднением только по основному состоянию системы.

Здесь $\eta > 0$, $\eta \rightarrow 0$; $W_0 = p^2 / 2m_0$ — невозмущенная энергия; $n_p^{(0)}$ — невозмущенная функция распределения (больцмановская), нормированная, как и n_p , на числа заполнения.

Будем рассматривать область импульсов, не слишком превышающую тепловой $\sqrt{2m_0 \kappa T}$, аппроксимируем плазменный спектр константой и допустим, что

$$\hbar\omega_0 < 2\kappa T, \quad \frac{n}{N_c} \left(\frac{m_0 e^2}{n^{1/2} \varepsilon \hbar^2} \right)^{3/2} \ll 1, \quad \frac{n}{N_c} \frac{\kappa T}{\hbar\omega_0} \frac{e^2}{\varepsilon \hbar v_T} \ll 1. \quad (1)$$

Здесь n — полная концентрация электронов проводимости; N_c — эффективное число состояний в зоне; ε — диэлектрическая проницаемость; v_T — средняя тепловая скорость. Тогда, ограничиваясь первым неисчезающим приближением, получаем на основании (12), (14) и (15)

$$n(p) = \frac{1}{\pi} e^{\mu - \beta W(p)} \left\{ \operatorname{ci} p \sin p - \operatorname{si} p \cos p + \int_0^{\beta(W + \hbar\omega_0)} \frac{p e^x dx}{x^2 + p^2} \right\}, \quad (1')$$

где

$$\rho(p) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{m_0 e^4}{\varepsilon^2 \hbar^2 \kappa T}} \frac{\hbar}{p r_0} \ln \frac{\sqrt{1 + \frac{\omega_0^2 \hbar^2}{3 \kappa^2 T^2} + \frac{\hbar\omega_0}{W_0} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_0}{\kappa T}\right) + 1}}{\sqrt{1 + \frac{\omega_0^2 \hbar^2}{3 \kappa^2 T^2} + \frac{\hbar\omega_0}{W_0} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_0}{\kappa T}\right) - 1}}; \quad (1)$$

r_0 — дебаевский радиус; $W(p) = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{\kappa T}$ — «перенормированная» энергия электрона $\left(m = m_0 \left(1 + \frac{1}{3} \frac{\hbar^2 \omega_0^2}{\kappa^2 T^2}\right)^{-1}\right)$. При $p \rightarrow 0$ (исчезновение взаимодействия) выражение в фигурной скобке в (19) стремится к π , и $n(p) \rightarrow e^{\mu - \beta W}$ как это и должно быть.

Легко вычислить также затухание возбуждений. В условиях (16) оно оказывается экспоненциальным, и коэффициент затухания есть γ_3

$$\gamma = \frac{m_0 e^2 \omega_0}{2 \varepsilon \hbar p} \ln \left| \frac{\sqrt{1 + 2m_0(W + \hbar\omega_0)/p^2} + 1}{\sqrt{1 + 2m_0(W + \hbar\omega_0)/p^2} - 1} \right| \cong \frac{m_0 e^2 \omega_0}{2 \varepsilon \hbar p} \ln \frac{12 \kappa^2 T^2}{\hbar^2 \omega_0^2} \quad (19)$$

(при $p^2 = \sqrt{2m_0 \kappa T}$).

Автор выражает благодарность Н. Н. Боголюбову за внимание к работе и обсуждение результатов, а также Ш. М. Когану за предоставление возможности ознакомиться с его работой до ее опубликования.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Бонч-Бруевич, Физ. мет. и металловед., 4, 546 (1957); 6, в. (1958).
- ² В. Л. Бонч-Бруевич, В. Б. Гласко, ДАН, 124, № 5 (1959).
- ³ В. Л. Бонч-Бруевич, ДАН, 124, № 6 (1959).
- ⁴ В. М. Галицкий, А. Б. Мигдал, ЖЭТФ, 34, 139 (1958).
- ⁵ В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ, 30, 342 (1956).
- ⁶ Н. Н. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, Київ, 1949.
- ⁷ Н. Lehmann, Nuovo Cim., 11, 324 (1954).
- ⁸ В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ, 31, 522 (1956).
- ⁹ Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 34, 262 (1958).
- ¹⁰ Ш. М. Коган, ДАН, 126, № 3 (1959).
- ¹¹ J. Schwinger, Proc. Nat. Acad. Sci., 37, 455 (1951).

А. Е. ГЛАУБЕРМАН, В. В. ВЛАДИМИРОВ и И. В. СТАСЮК

ПОЛЯРНАЯ ФОРМА ПОЛЯРНОЙ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 16 II 1959)

1. В многоэлектронной теории кристаллов весьма важное значение имеет так называемая полярная модель ⁽¹⁾, в рамках которой удастся решить ряд вопросов, связанных с процессами переноса в твердых телах. При учете полярных состояний гамильтониан кристалла в представлении вторичного квантования записывается в виде ⁽¹⁾

$$H = U_0 + \sum_{\alpha, \alpha'} L'(\alpha, \alpha') a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha'} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \alpha'_1, \alpha'_2} F[(\alpha_1, \alpha_2, \alpha'_1, \alpha'_2)] a_{\alpha_1}^{\dagger} a_{\alpha_2}^{\dagger} a_{\alpha'_1} a_{\alpha'_2}, \quad (1)$$

где сложный индекс α указывает номер узла решетки, состояние валентного электрона и спин.

Принципиально и практически важной является теперь формулировка проблемы в терминах элементарных возбуждений (квазичастиц) и последовательное выделение части гамильтониана, описывающей элементарные возбуждения. В связи с этим в основу многих теоретических исследований многоэлектронной теории твердого тела в полярной модели полагался метод Шубина — Вонсовского ⁽²⁾. В разных вариантах этого метода существуют по крайней мере следующие три затруднения.

Во-первых, вопросы, связанные со статистикой возбуждений, остаются нерешенными. В обычном варианте метода Шубина — Вонсовского, в котором операторы «токовых» квазичастиц (например, доек и дырок в модели атомного кристалла с одним s -электроном на каждом атоме) вводятся как операторы Бозе-Вонсовского типа, положение оказывается физически мало удовлетворительным.

Во-вторых, последовательное построение гамильтониана в операторах квазичастиц требует сложных конструктивных приемов, основанных на качественных соображениях. Билинейные группы амплитуд Ферми приходится выражать через суммы сложных групп новых бозе-операторов состояния узлов решетки Шубина — Вонсовского. Так, например, для упоминавшейся модели атомного кристалла получаются замены типа ^(4, 5)

$$a_q^{\dagger} a_{q'} \rightarrow \Psi_q^{\dagger} \phi_q \Phi_q^{\dagger} \phi_{q'} - \Psi_q \phi_q \phi_q^{\dagger} \Psi_{q'} + \phi_q^{\dagger} \Phi_q \Phi_q^{\dagger} \phi_{q'} + \phi_q^{\dagger} \Phi_q \phi_q^{\dagger} \Psi_{q'}, \quad (2)$$

где Φ_q , Ψ_q , ϕ_q , ϕ_q — операторы для доек, дырок, простых правых и простых левых узлов соответственно *.

Наконец, для выделения гамильтониана возбуждений необходимо провести усреднение по «фону», при этом в методе Шубина — Вонсовского приходится переходить к квазиклассическому приближению для операторов фоновых состояний узлов (например ϕ_q , ϕ_q) и вводить статистические выражения не для полных чисел рассматриваемых фоновых состояний, а в отдельности для операторов рождения и уничтожения этих состояний ⁽³⁻⁵⁾.

* Напомним, что в символике Шубина — Вонсовского операторы с крестами и без крестов имеют смысл, обратный обычному.

Все эти этапы не обладают достаточной ясностью с общей квантовой механической точки зрения.

В связи с изложенным представляет интерес разработка новой формы теории, не обладающей обсужденными выше недостатками *.

2. Рассмотрим для простоты атомный кристалл с одним валентным s -электроном на каждом атоме и проиллюстрируем на этой модели новую схему перехода к гамильтониану возбуждений кристалла. Если мы ограничимся только s -состояниями электронов, то возбуждениями будут двойки и дырки. Произведем каноническое преобразование операторов Ферми, входящих в гамильтониан (1), следующего вида **:

$$\begin{aligned} a_{q1/2}^+ &= A_1 \alpha_q^+ + B_1 \beta_q, & a_{q-1/2}^+ &= A_2 \alpha_q^+ + B_2 \beta_q, \\ a_{q1/2} &= A_1 \alpha_q + B_1 \beta_q^+, & a_{q-1/2} &= A_2 \alpha_q + B_2 \beta_q^+, \end{aligned} \quad (3)$$

где A_1, B_1, A_2, B_2 — вещественные числа, операторы α_q^+ обозначают рождение двойки на узле q , операторы β_q^+ — рождение дырки на узле q и т. д.

Из перестановочных соотношений для фермиевских операторов a

$$a_\alpha^+ a_{\alpha'} + a_{\alpha'} a_\alpha^+ = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (4)$$

и условия сохранения полного числа электронов

$$\sum_q a_{q1/2}^+ a_{q1/2} = M + S, \quad \sum_q a_{q-1/2}^+ a_{q-1/2} = L + S \quad (5)$$

при учете соотношений

$$\sum_q \alpha_q^+ \alpha_q = \sum_q \beta_q^+ \beta_q = S, \quad (6)$$

где M обозначает число простых правых узлов, L — число простых левых узлов, а S — число двоек, равное числу дырок, мы получаем систему уравнений для определения коэффициентов преобразования (3).

Решение этой системы при соблюдении условия

$$M + L + 2S = N, \quad (7)$$

где N — число атомов (узлов) в решетке, получаем:

$$A_1^2 = B_2^2 = \frac{n}{m+n}, \quad B_1^2 = A_2^2 = \frac{m}{m+n}, \quad (8)$$

где m и n — концентрации фоновых состояний узлов: $m = M/N$, $n = L/N$. Концентрации m и n могут трактоваться как фоновые концентрации простых правых и простых левых узлов (т. е. в отсутствие возбуждений), так как, согласно (8), коэффициенты преобразования не зависят от нормировки концентраций m и n .

Окончательно преобразование (3) приобретает вид

$$\begin{aligned} a_{q1/2}^+ &= A \alpha_q^+ + B \beta_q, & a_{q-1/2}^+ &= B \alpha_q^+ - A \beta_q \\ a_{q1/2} &= A \alpha_q + B \beta_q^+, & a_{q-1/2} &= B \alpha_q - A \beta_q^+ \\ A &= \sqrt{\frac{n}{m+n}}, & B &= \sqrt{\frac{m}{m+n}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Обращение полученных формул дает

$$\begin{aligned} \alpha_q^+ &= A a_{q1/2}^+ + B a_{q-1/2}^+, & \beta_q^+ &= B a_{q1/2}^+ - A a_{q-1/2}^+, \\ \alpha_q &= A a_{q1/2} + B a_{q-1/2}, & \beta_q &= B a_{q1/2} - A a_{q-1/2}, \end{aligned} \quad (10)$$

откуда лучше виден учет особенности фона.†

* Некоторые положения предлагаемого нового метода были изложены одним из нас на II Всесоюзной конференции по физике диэлектриков (6).

** Так как мы ограничились s -состояниями, то сложный индекс α сводится к указанию узла q и спина $\pm 1/2$.

Предлагаемая схема удовлетворительно решает вопросы, представляющие затруднения для обычного метода. Операторы полярных возбуждений (двойки и дырки в нашем примере) являются операторами фермиевского типа, проблема усреднения по фону решается сразу в терминах концентраций, наконец, построение гамильтониана возбуждений осуществляется автоматически и просто при помощи преобразования гамильтониана (1) согласно (9).

Для иллюстрации рассмотрим задачу об атомном полупроводнике, помещенном в скрещенные поля ($\mathbf{F} \parallel OY$, $\mathbf{H} \parallel OZ$), рассмотренную ранее по методу Шубина — Вонсовского. Преобразование (9), после несложных вычислений непосредственно приводит к гамильтониану возбуждений вида

$$H_{\text{возб}} = eF \sum_q R_{qy} (\alpha_q^+ \alpha_q - \beta_q^+ \beta_q) + \mu_B H \frac{m-n}{m+n} \left[N - \sum_q (\alpha_q^+ \alpha_q + \beta_q^+ \beta_q) \right] + \\ + \frac{1}{2} (A + J) \sum_{q, q'} (\alpha_q^+ \alpha_q + \beta_q^+ \beta_q) + \sum_{\substack{q, q' \\ q \neq q'}} L_{qq'} (\alpha_q^+ \alpha_{q'} - \beta_q^+ \beta_{q'}) \quad (11)$$

приближении, в котором отброшены, как малые, члены, описывающие взаимодействие квазичастиц, иначе говоря, существенно использовано условие малости числа возбуждений. Если для фоновых концентраций использовать бoльцмановские выражения, то

$$\frac{m-n}{m+n} = \text{th} \frac{\mu_B H}{kT} \quad (12)$$

оператор (11) будет отличаться от полученного в том же «квадратичном» приближении в методе Шубина — Вонсовского после усреднения по фону (5) тем, что токовые возбуждения — двойки и дырки — являются фермионами, а не бозонами.

Предлагаемая схема обладает общностью в том смысле, что позволяет рассмотреть последовательным образом и спиново насыщенный фон («тип германия»), смешанный фон, что интересно для теории примесных полупроводников, и позволяет простым образом учесть экситоны. Экситоны Френкеля, естественно вводящиеся при рассмотрении возбужденных электронных состояний, например p -состояний наряду с s -состояниями в нашем примере, имеют «квазибозевский» характер, т. е. удовлетворяют обычным правилам перестановки для бозе-операторов лишь приближенно с точностью до членов порядка концентрации возбуждений, что находится в согласии с общими теоретическими соображениями.

Львовский государственный университет
им. Ивана Франко

Поступило
12 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Боголюбов, лекції з квантової статистики, Київ, 1949. ² S. Schubin, S. Wonsowsky, Proc. Roy. Soc., **145**, 159 (1934); Phys. Zs. d. Sowjetunion, **292** (1935); **10**, 348 (1936); С. В. Вонсовский, Усп. физ. наук, **48**, 329 (1952). ³ С. В. Вонсовский, К. Б. Власов, А. В. Соколов, ЖЭТФ, **21**, 185 (1951). ⁴ Л. Л. Коренблит, ЖЭТФ, **27**, 719 (1954). ⁵ А. Е. Глауберман, А. М. Музычук, Укр. физ. журн., **3**, 178 (1958). ⁶ А. Е. Глауберман, доклад на II Всесоюз. совещ. по физ. диэлектриков, М., ноябрь, 1958.

Ш. М. КОГАН

О ТЕМПЕРАТУРНЫХ КВАНТОВЫХ ФУНКЦИЯХ ГРИНА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 16 II 1959)

Эффективность метода квантовых функций Грина ⁽¹⁾ в применении к проблеме многих тел достаточно хорошо продемонстрирована в ряде работ ⁽²⁻¹¹⁾. Для исследования термодинамических свойств квантовых систем следует обобщить указанный метод на системы, находящиеся при произвольных температурах $T > 0$. Для конкретности будем иметь в виду квазизамкнутую систему ферми-частиц с электромагнитным взаимодействием. Одночастичной функцией Грина назовем величину (см. ⁽¹²⁾)

$$G(x, y) = i \langle T \{ \psi(x) \bar{\psi}(y) \} \rangle, \quad (1)$$

где x и y — 4-точки; $\psi(x)$ — гейзенберговский оператор поля; скобки $\langle \dots \rangle = \text{Sp} \{ \exp [\Omega + \mu N - H] / kT \} \dots$ обозначают усреднение по каноническому ансамблю; $\Omega = -kT \ln \text{Sp} \{ (\mu N - H) / kT \}$.

Квантовые функции Грина типа (1), которые мы будем называть температурными, отличаются от обычно используемых («вакуумных») характером усреднения T -произведений операторов полей. При $T \rightarrow 0$ они переходят в обычные вакуумные функции Грина. В отличие от функций Грина, использованных Мацубара ⁽¹³⁾, температурные функции Грина зависят от времени, а не только от обратной температуры. Это обстоятельство существенно при исследовании энергетического спектра квазичастиц системы. Оно же упрощает вычисления, так как интегрирование по четвертой переменной производится в нашем случае всюду в бесконечных пределах.

Фурье-образ функции Грина по пространственным координатам при $t = x^0 - y^0 > 0$ равен ($\hbar = c = 1$)

$$G(k, t) = i \sum_n \omega_n \langle n | a_k e^{-iHt} a_k^+ | n \rangle e^{iE_n t} \quad (t > 0),$$

где a_k^+ и a_k — операторы рождения и уничтожения квазичастицы с импульсом k ; $|n\rangle$ — собственное состояние H ; $\omega_n = \exp [(\Omega + \mu N_n - E_n) / kT]$.

Допустим, что при $t = 0$ система $(N_n + 1$ частиц) находится в состоянии $a_k^+ |n\rangle$, которое возникает из $|n\rangle$ добавлением одной частицы с импульсом k . Если система движется как идеально замкнутая, то амплитуда вероятности обнаружить ее в момент $t > 0$ в начальном состоянии равна $\langle n | a_k e^{-iHt} a_k^+ | n \rangle$. С другой стороны, если бы при $t = 0$ система находилась в $|n\rangle$, то амплитуда вероятности обнаружить ее в момент t в $|n\rangle$ была бы равна $\langle n | e^{-iHt} | n \rangle = e^{-iE_n t}$. Величина

$$P_n(k, t) = \langle n | a_k e^{-iHt} a_k^+ | n \rangle / \langle n | e^{-iHt} | n \rangle$$

представляет собой амплитуду волнового пакета, отвечающего квазичастице с импульсом k в состоянии $|n\rangle$. При переходе от идеально замкнутой к статистической системе в каждый момент $t > 0$ средняя («видимая»

амплитуда движения квазичастицы равна $\sum_n \omega_n P_n(k, t) = -iG(k, t)$. Поэтому, если окажется, что при $t > 0$

$$G(k, t) \sim \exp(-i\varepsilon_k t - \Gamma_k t), \quad (2)$$

то ε_k имеет смысл усредненной энергии квазичастицы, а Γ_k — ее усредненного затухания. Величины ε_k и Γ_k не имеют, вообще говоря, чисто динамического смысла и зависят от T и μ . Заметим, что зависящие от температуры одноэлектронные уровни (и частоты коллективных возбуждений) фактически очень часто рассматриваются, например в теории твердого тела. Настоящее рассмотрение устанавливает точный смысл соответствующего усреднения.

С помощью функций

$$\rho(k, E) = \sum_{mn} \omega_n |\langle m | a_k^\dagger | n \rangle|^2 \delta[E - (E_m - E_n)]$$

$G(k, t)$ можно представить в виде

$$G(k, t) = \begin{cases} i \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(k, E) e^{-iEt} dE & (t > 0), \\ -i \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(k, E) e^{(\mu-E)/kT} e^{-iEt} dE & (t < 0). \end{cases} \quad (3)$$

Отсюда следует, что для вещественных ω

$$\text{Im } G(k, \omega) = 1/2 \rho(k, \omega) \{1 - \exp[(\mu - \omega)/kT]\}. \quad (4)$$

Последнее соотношение получено ранее Л. Д. Ландау ⁽¹²⁾ С помощью (3) и (4) устанавливается связь между $G(k, \omega)$ и спектром квазичастиц. Если $G(k, \omega)$ содержит знаменатель вида $\omega - \varepsilon_k \pm i\eta$, где $\eta \rightarrow +0$, то $\rho(k, E)$ имеет δ -образный пик при $E = \varepsilon_k$, $G(k, t) \sim \exp(-i\varepsilon_k t)$ и усредненная энергия квазичастицы с импульсом k равна ε_k , а затухание отсутствует. Последнее возникает, когда пик функции $\rho(k, E)$ приобретает конечную ширину $\Delta E_k > 0$. Действительно, при $t > 0$

$$|G(k, t)|^2 = 2 \int_0^\infty \cos \xi t \cdot I(k, \xi) d\xi, \quad (5)$$

где $I(k, \xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_1^2(k, E) \rho(k, E + \xi) dE$ — «интеграл перекрытия»:

$$I(k, \xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_1^2(k, E) \rho(k, E + \xi) dE,$$

который заметно отличен от нуля лишь при $|\xi| \leq \Delta E_k$. Из (5) следует, что при $t \gg \Delta E_k^{-1}$ модуль $|G(k, t)|$ затухает с ростом t . Если $G(k, \omega)$ имеет полюс в точке $\omega = \varepsilon_k - i\Gamma_k$, то $\Delta E_k = \Gamma_k$, и при $t \gg \Gamma_k^{-1}$ функция имеет вид (2). В общем же случае нет оснований утверждать, что затухание функции Грина $G(k, t)$ (даже при больших t) имеет простой экспоненциальный вид.

В дальнейшем для определенности рассмотрим систему ферми-частиц с электромагнитным взаимодействием.

С целью получить уравнения движения для температурных функций Грина воспользуемся функционалом

$$S(J, \eta) = \langle T \left\{ \exp \left(i \int \mathcal{L}_{\text{кл}}(x) dx \right) \right\} \rangle, \quad (6)$$

где

$$\mathcal{L}_{\text{кл}}(x) = \bar{\eta}(x) \phi(x) + \bar{\psi}(x) \eta(x) + J_\mu(x) A_\mu(x);$$

J_μ и η — классические источники бозонного и фермионного полей соответственно (η и $\bar{\eta}$ антикоммутируют с ψ и $\bar{\psi}$); $A_\mu = \{-\Phi, \mathbf{A}\}$ — электромагнитные потенциалы. Функционал (6) есть каноническое среднее от S -матрицы, описывающей эволюцию системы в результате включения и выключения внешних источников * (при этом «внутреннее» взаимодействие H_{int} , входящее в $H = H_0 + H_{\text{int}}$, предполагается все время включенным). Легко выразить $G(x, y)$, средний («заэкранированный») потенциал $\tilde{A}_\mu(x) = \langle A_\mu(x) \rangle$ и бозонную функцию Грина $D_{\mu\nu}(x, y) = -\delta \tilde{A}_\mu(x) / \delta J_\nu(y)$ в виде функциональных производных от $S(J, \eta)$. Принимая затем во внимание уравнения для гейзенберговских операторов поля, получаем ($F(x)$ — оператор Дирака):

$$\{F(x) - e\gamma_\mu \tilde{A}_\mu + ie\gamma_\mu \delta / \delta J_\mu(x)\} G(x, y) = \delta(x - y); \quad (7)$$

$$\square \tilde{A}_\mu(x) = e \text{Sp}(\gamma_\mu iG(x, x)) + J_\mu(x); \quad (8)$$

$$\square D_{\mu\nu}(x, y) = -ie \text{Sp}(\gamma_\mu \delta G(x, x) / \delta J_\nu(y)) - \delta_{\mu\nu} \delta(x - y). \quad (9)$$

Вводя обычным образом вершинный (Γ_μ), массовый (M) и поляризационный ($P_{\mu\nu}$) операторы, находим:

$$(F(x) - e\gamma_\mu \tilde{A}_\mu(x)) G(x, y) + \int M(x, z) G(z, y) dz = \delta(x - y); \quad (10)$$

$$\square D_{\mu\nu}(x, y) = \int P_{\mu\nu'}(x, z) D_{\nu'\nu}(z, y) dz - \delta_{\mu\nu} \delta(x - y). \quad (11)$$

Температура и химический потенциал входят в эти уравнения в качестве параметров. Мы обязаны потребовать, чтобы в пределе $H_{\text{int}} \rightarrow 0$ решения (10)–(11) переходили в невозмущенные функции Грина $G^{(0)}$ и $D^{(0)}$, которые считаются известными вплоть до зависимости их от T и μ . В частности

$$G^{(0)}(k, \omega) = -\frac{1}{(2\pi)^4} \left\{ \frac{1 - \bar{n}(k)}{\omega - \varepsilon_k + i\eta} + \frac{\bar{n}(k)}{\omega - \varepsilon_k - i\eta} \right\}, \quad (12)$$

где $\bar{n}(k)$ — среднее число заполнения состояния с энергией ε_k , даваемое распределением Ферми. Зависимость полных функций Грина от T и μ входит, таким образом, через $G^{(0)}$ и $D^{(0)}$ — ситуация, обычная в статистической физике.

В системах с прямым парным взаимодействием $U(x, y)$ между частицами можно, в соответствии с (15), ввести потенциал $A(x)$, невозмущенная свертка которого равна $U(x, y) / e^2$, и воспользоваться формализмом, развитым выше. Но можно также получить цепочку запепляющихся уравнений для N -частичных ($N = 1, 2, \dots$) температурных функций Грина. Эти уравнения аналогичны уравнениям для одночастичной, двухчастичной и т. д. матриц плотности ⁽¹⁶⁾.

Допустим, что $H_{\text{int}} = gh_{\text{int}}$, где h_{int} заряда g не содержит. Тогда сдвиг термодинамического потенциала

$$\Delta\Omega \equiv \Omega - \Omega_{g=0} = \int_0^g \frac{dg'}{g'} \langle H_{\text{int}} \rangle. \quad (13)$$

Подставляя сюда выражение для H_{int} , находим:

$$\begin{aligned} \Delta\Omega = & - \int_0^g \frac{dg'}{g'} \int d^4x \delta(x^0) g' \{ \text{Sp}(\gamma_\mu iG(x, x)) + J_\mu(x) / g' \} \tilde{A}_\mu(x) + \\ & + \frac{1}{i} \int_0^g \frac{dg'}{g'} \int d^4x d^4y \delta(x^0) P_{\mu\nu}(x, y) D_{\nu\mu}(y, x). \end{aligned} \quad (14)$$

* Аналогичная S -матрица рассматривалась также, например, в работе ⁽¹⁴⁾.

Последний член в (14) можно записать в эквивалентной форме

$$i \int_0^g \frac{dg'}{g'} \int d^4x d^4y \delta(x^0) \text{Sp} (M(x, y) G(y, x)). \quad (15)$$

Формула (14) связывает термодинамические функции с функциями Грина.

Разложения теории возмущений, получаемые с помощью (10), (11), совпадают по форме с обычными. Каждому члену ряда для Γ , M , P функций Грина и $\Delta\Omega$ можно сопоставить фейнмановский граф, линиям которого отвечают функции распространения $G^{(0)}$ и $D^{(0)}$, зависящие от T и μ . Члены ряда для $\Delta\Omega$ описываются связными вакуумными графами. Как известно⁽¹⁸⁾, для всех уравнений типа уравнений Швингера, независимо от их физической природы, существует группа мультипликативной ренормировки. Это позволяет улучшить теорию возмущений.

Если функциональный характер уравнений для функций Грина «уничтожить», полагая $D = D^{(0)}$ и $\Gamma_\mu(p, q) = \gamma_\mu$, то полученное приближение эквивалентно приближению Хартри—Фока, обобщенному на $T > 0$.

Известно^(4, 5), что так называемой плазменной аппроксимации, когда $P_{\mu\nu}(x, y)$ берется в первом неисчезающем приближении, т. е. $\hat{G} = G^{(0)}$, $\gamma_\mu = \gamma_\mu$, оказывается достаточно для вычисления плазменных частот. В работе В. Л. Бонч-Бруевича и автора⁽¹⁹⁾ эта аппроксимация была использована для получения спектра плазменных частот в электронной плазме с любой степенью вырождения и любой анизотропией изоэнергетических поверхностей. Нетрудно заметить также что вычисление $\Delta\Omega$ в плазменном приближении эквивалентно приближению Гелл-Мана — Бракнера — Савада⁽²⁰⁾, обобщенному на произвольные T .

В заключение автор выражает свою искреннюю признательность В. Л. Бонч-Бруевичу за предложение темы настоящего исследования, ряд ценных советов и обсуждение результатов работы. Автор благодарен акад. Н. Н. Боголюбову за внимание к работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
2 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Schwinger, Proc. Nat. Acad. Sci., 37, 452, 455 (1951). ² В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ, 28, № 1, 121 (1955); 30, № 2, 342 (1956). ³ В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ, 31, № 3, 522 (1956). ⁴ В. Л. Бонч-Бруевич, Физ. мет. и металловед., 4, № 3, 546 (1957). ⁵ В. Л. Бонч-Бруевич, Физ. мет. и металловед., 6, № 4 (1958). ⁶ В. Л. Бонч-Бруевич, Физ. мет. и металловед., 6, № 5 (1958). ⁷ В. Л. Бонч-Бруевич, В. Б. Гласко, Вестн. МГУ, № 5 (1958); ДАН, 124, № 5 (1959). ⁸ А. Б. Мигдал, ЖЭТФ, 32, 399 (1957). ⁹ В. М. Галицкий, А. Б. Мигдал, ЖЭТФ, 34, № 1, 139 (1958). ¹⁰ В. М. Галицкий, ЖЭТФ, 34, № 1, 151 (1958). ¹¹ С. Т. Беляев, ЖЭТФ, 34, № 2, 417, 433 (1958). ¹² Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 34, № 1, 262 (1958). ¹³ T. Matsubara, Progr. Theor. Phys., 14, № 4, 351 (1955). ¹⁴ Е. С. Фрадкин, ДАН, 98, 47 (1954). ¹⁵ В. Л. Бонч-Бруевич, Физ. мет. и металловед., 7 (1959). ¹⁶ Н. Н. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, Київ, 1949. ¹⁷ В. Л. Бонч-Бруевич, ДАН, 126, № 3 (1959). ¹⁸ В. З. Бланк, В. Л. Бонч-Бруевич, Д. В. Ширков, ЖЭТФ, 33, № 1 (7), 265 (1957). ¹⁹ В. Л. Бонч-Бруевич, Ш. М. Коган, Физика твердого тела (в печати). ²⁰ M. Gell-Mann, K. A. Brueckner, Phys. Rev., 106, 364 (1957). K. Sawada, Phys. Rev., 106, 372 (1957).

М. С. ЛИВШИЦ

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СИСТЕМЫ В КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОДИНАМИКЕ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 15 I 1959)

Опираясь на понятие о промежуточной системе, мы в настоящей статье находим выражения для матричных элементов различных процессов в квантовой электродинамике.

Рассмотрим рассеяние двух свободных частиц a_1 и a_2 (фотонов, электронов или позитронов) и допустим, что рассеяние происходит по следующей схеме: 1) на первом этапе происходит исчезновение частиц a_1 и a_2 при одновременном возникновении промежуточной системы C ($a_1' + a_2' \rightarrow C$); 2) на втором этапе промежуточная система C исчезает и возникают частицы в новых состояниях ($C \rightarrow a_1'' + a_2''$).

В наших предыдущих работах ⁽¹⁻³⁾ было показано, что поведение промежуточной системы, независимо от ее конкретной природы, может быть описано с помощью соответствующего несамосопряженного оператора вида

$$H\phi = A\phi - \frac{i}{2} \sum_{\alpha=1}^n (\phi, e_{\alpha}) e_{\alpha}, \quad (1)$$

где A — эрмитов оператор энергии «закрытого ящика»; e_{α} — каналовые векторы, связанные с вероятностями распада и образования промежуточной системы по различным каналам. Матрица рассеяния (в системе центра инерции) определяется формулой

$$S(\alpha', \alpha'') = \delta(\alpha' - \alpha'') + i((H - W I)^{-1} e_{\alpha'} e_{\alpha''}), \quad (2)$$

где W — энергия системы.

Одним из важных примеров промежуточной системы может служить составное ядро, образующееся в некоторых ядерных реакциях. Однако понятие о промежуточной системе значительно шире: для справедливости формул (1), (2) не обязательно, чтобы время жизни промежуточной системы было велико или чтобы, согласно гипотезе Бора, эта система «забывала» о пути, по которому она образовалась. Ниже будет показано, что формулы (1) и (2) применимы к явлениям квантовой электродинамики и приводят к простым выражениям для матричных элементов.

Формулы (1), (2) справедливы как для сильных, так и для слабых взаимодействий. В последнем случае каналовые векторы должны быть малыми по величине и, следовательно, сумма в правой части формулы (1), выражающая чисто мнимую часть оператора H , имеет второй порядок малости. Отсюда легко вытекает, что второе приближение $S^{(2)}$ матрицы рассеяния S определяется формулой

$$S^{(2)}(\alpha', \alpha'') = i((A - W I)^{-1} e_{\alpha'} e_{\alpha''}). \quad (3)$$

Перейдем к рассмотрению конкретных явлений квантовой электродинамики.

Рассеяние фотона свободным электроном. Условимся обозначать через p и k как частицы, так и их четырехмерные

импульсы; виртуальный электрон и его четырехмерный импульс будем обозначать через f . В квантовой электродинамике при вычислении соответствующей матрицы рассеяния во втором приближении учитываются следующие возможные пути перехода из начального состояния в конечное:

$$\text{I. } p' + [k' \rightarrow f_1 \rightarrow p'' + k''] \quad \text{II. } p' + k' \rightarrow f_{11} + k'' + k' \rightarrow p'' + k''.$$

На первом пути образование и распад виртуального электрона находят в согласии с нашим представлением о промежуточной системе, и мы поэтому для первого пути можем воспользоваться формулами (1)–(3). Второй путь формально может быть получен из первого изменением знака времени фотона. Для виртуального электрона f_1 различные каналы соответствуют различным направлениям относительного движения сталкивающихся частиц (электрона и фотона) и их поляризациям, а в формулах (1), (2) кроме суммирования появляется интегрирование (3) по параметрам, определяющим это направление:

$$H\phi = A\phi - \frac{i}{2} \sum_{\mu, \nu=1,2} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} (\phi, e_{\zeta\mu\nu}) e_{\zeta\mu\nu} d\zeta; \quad (4)$$

$$S_{i' \rightarrow i''}^* = \delta(i' - i'') + i((H - WI)^{-1} e_{\zeta\mu'\nu'}, e_{\zeta\mu''\nu''}), \quad (5)$$

где $\zeta(\tau, \chi)$, $\tau = k_z / |k|$, $\chi = \arctg(k_y / k_x)$. Индексы μ, ν определяют поляризации электрона и фотона*.

Для вычисления матричных элементов по формуле (5) необходимо знать оператор H и каналовые векторы $e_{\zeta\mu\nu}$. Чтобы найти эти величины, рассмотрим соответствующий элемент матрицы рассеяния

$$S_{i' \rightarrow i''}^{(2)} = - \frac{i e^2}{2 \sqrt{\omega' \omega''}} \bar{u}'' \left\{ \hat{e}'' \frac{i \hat{f}_1 - m}{i_1^2 + m^2} \hat{e}' \right\} u' (2\pi)^{-2} \delta(k' + p' - k'' - p''), \quad (6)$$

вычисленный во втором приближении известными методами квантовой электродинамики (4, 5). В системе центра масс этот матричный элемент имеет вид (3)

$$S_{i' \rightarrow i''}^{(2)} = - \frac{i e^2}{8\pi^2} \frac{W_1 W_2}{W_1 + W_2} \bar{u}'' \{ \hat{e}'' (m\beta - WI)^{-1} \hat{e}' \} u', \quad (7)$$

где

$$W_1 = [k'] = |k''|, \quad W_2 = \sqrt{m^2 + |k|^2}, \quad \hat{e} = \sum_{\alpha=1}^3 e_\alpha \gamma_\alpha, \quad e_4 = 0.$$

Так как взаимодействие в данном случае является слабым, то из равенств (3) и (5) следует

$$S_{i' \rightarrow i''}^{(2)*} = i((A - WI)^{-1} e_{\zeta\mu'\nu'}, e_{\zeta\mu''\nu''}). \quad (8)$$

Сопоставляя (7) и (8), мы найдем оператор A и каналовые векторы:

$$A = m\beta, \quad e_{\zeta\mu\nu} = \sqrt{\frac{e^2}{8\pi} \frac{W_1 W_2}{W_1 + W_2}} \hat{e}_\nu^* u_\mu^*. \quad (9)$$

Оператор H определяется равенством

$$H\phi = m\beta\phi - \frac{i}{2} \frac{e^2}{8\pi^2} \frac{W_1 W_2}{W_1 + W_2} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \sum_{\mu, \nu=1,2} (u_\mu \hat{e}_\nu^* \phi) \hat{e}_\nu^* u_\mu^* d\zeta. \quad (10)$$

* В работах (1–3) матрица рассеяния вводилась как преобразование расходящихся волн. В квантовой электродинамике ей отвечает комплексно сопряженная величина S^* .

Произведя выкладку, мы получим для H и S выражения

$$H = m\beta - \frac{ie^2}{4\pi} \frac{W_1}{W_1 + W_2} (W_2 - m\beta); \quad (11)$$

$$S_{i' \rightarrow i''} = \delta(i' - i'') - \frac{ie^2}{8\pi^2} \frac{W_1 W_2}{W_1 + W_2} u''^* \hat{e}'' \left[m\beta + \frac{ie^2 W_1}{4\pi W} (W_2 - m\beta) - W \right]^{-1} \hat{e}' u'. \quad (12)$$

В произвольной системе отсчета S -матрица имеет вид

$$S_{i' \rightarrow i''} = \delta(i' - i'') - \frac{ie^2}{2 \sqrt{\omega' \omega''}} \bar{u}'' \hat{e}'' R(f_I) \hat{e}' u' (2\pi)^{-2} \delta(k' + p' - k'' - p''), \quad (13)$$

где

$$R(f) = \frac{i \hat{f} (1 - ie^2 \rho_1 / 4\pi) - m (1 - ie^2 \rho_2 / 4\pi)}{m^2 (1 - ie^2 \rho_2 / 4\pi)^2 + f^2 (1 - ie^2 \rho_1 / 4\pi)^2}, \quad (14)$$

$$\rho_1 = \frac{1}{4} \left[1 - \frac{m^4}{(f^2)^2} \right], \quad \rho_2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{m^2}{f^2} \right). \quad (15)$$

Полный матричный элемент с учетом второго пути имеет вид

$$- \frac{ie^2}{2 \sqrt{\omega' \omega''}} \left[\bar{u}'' \hat{e}'' R(f_I) \hat{e}' u' + \bar{u}'' \hat{e}' R(f_{II}) \hat{e}'' u' \right] (2\pi)^{-2} \delta(k' + p' - k'' - p''), \quad (16)$$

где $f_I = p' + k' = p'' + k''$, $f_{II} = p' - k'' = p'' - k'$.

Таким образом, вместо известного выражения $\frac{i \hat{f} - m}{m^2 + f^2}$ нужно внутренним электронным линиям графиков Фейнмана ставить в соответствии выражение $\frac{i \hat{f}' - m'}{m'^2 + f'^2}$, где $m' = m \left(1 - \frac{ie^2}{4\pi} \rho_2 \right)$ и $f' = f \left(1 - \frac{ie^2}{4\pi} \rho_1 \right)$ — комплексные «масса» и «импульс» виртуального электрона.

На первом пути замена m и f на m' и f' носит характер малой поправки, так как величины $\left| \frac{m' - m}{m} \right|$ и $\left| \frac{f' - f}{f} \right|$ изменяются в интервалах $0 \leq \left| \frac{m' - m}{m} \right| \leq \frac{e^2}{8\pi}$ и $0 \leq \left| \frac{f' - f}{f} \right| \leq \frac{e^2}{16\pi}$. На втором пути могут существовать исключительные значения, для которых $f_{II}^2 = (p' - k'')^2 = 0$ и, следовательно, $\rho_1 = \rho_2 = \infty$. Отклонения от формулы Клейна — Нишины легче всего обнаружить внутри узких областей, содержащих указанные выше значения. Легко видеть, что в системе центра инерции исключительный угол рассеяния удовлетворяет условию $\cos \theta = \frac{m^2}{2 |\vec{p}|^2} - \sqrt{\frac{m^2}{|\vec{p}|^2} + 1}$.

Рассеяние позитрона и электрона электроном. При рассеянии позитрона электроном имеются, как известно ^(4,5), две возможности, соответствующие двум графикам Фейнмана:

$$I. \quad p' + p'^{(n)} \rightarrow q_I \rightarrow p'' + p''^{(n)}. \quad II. \quad p' + p'^{(n)} \rightarrow p'' + q_{II} + p'^{(n)} \rightarrow p'' + p''^{(n)}.$$

Здесь p , $p^{(n)}$ и q — четырехмерные импульсы соответственно электрона, позитрона и виртуального фотона. Виртуальный фотон q_I можно рассматривать как промежуточную систему и применить общие формулы (1) — (3). Оператор A для виртуального фотона мы положим равным нулю по аналогии с формулой $A = m\beta$ для виртуального электрона. Известное ⁽⁵⁾ выражение для второго приближения матрицы рассеяния позитрона электроном на первом пути имеет вид

$$S_{i' \rightarrow i''}^{(2)} = ie^2 (2\pi)^{-2} \frac{(\bar{v}' \gamma_I u') (\bar{u}'' \gamma_I v'')}{(p' + p'^{(n)})^2} \delta(p' + p'^{(n)} - p'' - p''^{(n)}). \quad (17)$$

в системе центра инерции этот элемент выражается равенством

$$S_{i' \rightarrow i''}^{(2)} = -ie^2 (2\pi)^{-2} \frac{|\mathbf{p}|}{4} \frac{\sum_{k=1}^3 (\bar{v}'^* \alpha_k u') (u''^* \alpha_k v'')}{A - WI}, \quad (18)$$

где $A = 0$, $W = 2\sqrt{m^2 + |\mathbf{p}|^2}$.

Сравнивая равенство (18) с соотношениями (3), (8), мы видим, что каналовые векторы представляют собой трехмерные векторы $e_{\zeta, \mu, \nu}$ с компонентами $\sqrt{\frac{e^2 (2\pi)^{-2} |\mathbf{p}|}{4}} u^* \alpha_j v$ ($j = 1, 2, 3$; μ, ν определяют поляризации позитрона и электрона). Зная оператор A и каналовые векторы, можно написать выражение для оператора H

$$(H\psi)_k = -\frac{i}{2} \frac{e^2}{4} (2\pi)^{-2} |\mathbf{p}| \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \sum_{j, \mu, \nu} (\psi_j v_j^* \alpha_j u_{\mu}) (u_{\mu}^* \alpha_k v_{\nu}) d\zeta \quad (k = 1, 2, 3). \quad (19)$$

Производя выкладку, получим

$$H\psi = -\frac{ie^2}{8\pi} |\mathbf{p}| \left(1 + \frac{2m^2}{W^2}\right) \psi. \quad (20)$$

Соответствующая матрица рассеяния в любой системе отсчета имеет вид

$$S_{i' \rightarrow i''} = \delta(i' - i'') + i \frac{(\bar{v}' \gamma_j u') (\bar{u}'' \gamma_j v'')}{(p_1 + p_1^{(n)})^2 p (p_1 + p_1^{(n)})} e^2 (2\pi)^{-2} \delta(p' + p'^{(n)} - p'' - p''^{(n)}), \quad (21)$$

где

$$p(p) = 1 - \frac{ie^2}{16\pi} \sqrt{1 + \frac{4m^2}{p^2}} \left(1 - \frac{2m^2}{p^2}\right). \quad (22)$$

Полный матричный элемент с учетом второго пути запишется в виде

$$e^2 (2\pi)^{-2} \left[\frac{(\bar{v}' \gamma_j u') (\bar{v}'' \gamma_j v'')}{(p' + p'^{(n)})^2 p (p' + p'^{(n)})} - \frac{(\bar{u}'' \gamma_j u') (\bar{v}' \gamma_j v'')}{(p'' - p')^2 p (p'' - p')} \right] \delta(p' + p'^{(n)} - p'' - p''^{(n)}). \quad (23)$$

Таким образом, внутренним фотонным линиям вместо известного выражения $1/p^2$ ставится в соответствие функция $1/p^2 p(p)$, где $p(p)$ определяется равенством (22).

Так, например, для рассеяния электрона на электроне получается матричный элемент вида

$$ie^2 (2\pi)^{-2} \left[\frac{(\bar{u}_2 \gamma_j u_1) (\bar{u}'_2 \gamma_j u'_1)}{(p_2 - p_1)^2 p (p_2 - p_1)} - \frac{(\bar{u}'_2 \gamma_j u_1) (\bar{u}_2 \gamma_j u'_1)}{(p'_2 - p_1)^2 p (p'_2 - p_1)} \right] \delta(p_1 + p'_1 - p_2 - p'_2), \quad (24)$$

где p_1, p'_1 — начальные, а p_2, p'_2 — конечные импульсы электронов.

В противоположность функции $1/p^2$, обращающейся в бесконечность при $p^2 = 0$, новая фотонная функция $\frac{1}{p^2 p(p)}$ обращается в нуль при $p^2 = 0$. Это обстоятельство приводит, в частности, к тому, что матричный элемент (24) всегда имеет конечную величину, в отличие от соответствующего первого приближения, которое обращается в бесконечность для углов рассеяния $\theta = 0, \pi$ (в системе центра инерции).

Харьковский горный институт

Поступило
8 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. С. Лившиц, ЖЭТФ, **31**, № 1 (7), 121 (1956). ² М. С. Лившиц, Усп. физ. наук, **12**, в. 1 (73), 183 (1957). ³ М. С. Бродский, М. С. Лившиц, Усп. физ. наук, **13**, в. 1 (79), 3 (1958). ⁴ Н. Н. Боголюбов, Д. В. Ширков, Введение в теорию квантованных полей, М., 1957. ⁵ А. И. Ахиезер, В. Б. Берестецкий, Квантовая электродинамика, М., 1953.

М. В. СИНЕЛЬНИКОВ

ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ С ПОВЕРХНОСТИ ЧИСТОГО МОЛИБДЕНА ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОНАМИ

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 19 II 1959)

Настоящая работа является продолжением исследования электронной эмиссии с поверхности чистого металла при комнатной температуре, в отсутствие электрического поля и в темноте.

Электронная эмиссия с магния описана в работе⁽¹⁾. Поверхности магния получались двух- и трехкратной перегонкой в сверхвысоком вакууме $1 \cdot 10^{-9}$ мм (давление активных газов 10^{-11} мм). Сразу после испарения электронная эмиссия с поверхности магния составляла $1 \cdot 10^{-13}$ а и уменьшалась до 10^{-15} а через 3 суток. Энергия выходящих электронов достигала 150 эВ и больше.

В настоящей работе исследовалась электронная эмиссия с поверхности чистого молибдена в тех же условиях. Экспериментальная трубка (см. рис. 1) из молибденового стекла диаметром 40 мм содержит электрод 1, изготовленный из молибденовой пластинки толщиной 0,1 мм и площадью 1 см², который крепится на молибденовом вводе, и вольфрамовый катод 2 и проволоки диаметром 0,1 мм. Электрод 3 представляет собой непрозрачный проводящий слой молибдена, который получился при испарении металла с электрода 1 при его прогреве. Электрод 1 имеет охранное кольцо 4, которое служит для устранения влияния утечек по стеклу прибора на результаты измерения малого тока. Для измерения сверхвысокого вакуума служит манометр 5, представляющий собой манометрическую лампу ЛМ-2, в которой внешний коллектор заменен проволоочной спиралью, что дает возможность измерять сверхвысокий вакуум. Давление адсорбируемой композиции остаточного газа в приборе оценивалось по скорости образования одноатомного слоя на предварительно прокаленной поверхности.

Для проверки чистоты исходных материалов был произведен спектральный анализ образцов молибдена и вольфрама, применявшихся в приборе. Анализ показал, в частности, для листового молибдена, из которого изготовлялся электрод 1, наличие только примесей кремния и вольфрама в количестве до 0,01%.

Прибор откачивался на обычной вакуумной установке при прогреве печкой до 400° в течение 10÷30 час. Далее производилось обезгаживание электрода 1 при прогреве его электронной бомбардировкой до температуры начала испарения молибдена. Обезгаживание считалось законченным только тогда, когда вакуум в приборе начинал улучшаться по сравнению с предельным вакуумом диффузионного насоса за счет сорбции газа стенками прибора, что наблюдалось обычно через 10÷20 час. после начала обезгаживания. После этого прибор отпаивался от вакуумной установки. Прогрев электрода 1 при его обезгаживании производился не в непрерывном режиме, как обычно, а в периодическом: через каждые 0,5 мин. электрод нагревался до максимальной температуры и поддерживался при этой температуре 6 сек. Такое периодическое прокаливании представляет ряд преимуществ по сравнению с прокаливанием в непрерывном режиме: обезгаживание металла

происходит быстрее и в более благоприятных условиях, так как накаливаемый металл всегда находится в хорошем вакууме. Кроме того, режим периодического прокаливания дает возможность сконструировать прибор с минимальной по размеру стеклянной колбой без опасения заметного нагревания стекла оболочки при прокаливании электрода.

После отпайки прибора от откачной установки продолжалось прокаливание электрода 1 (замкнуты контакты А и В рис. 1) в периодическом режиме — через 3 мин. по 6 сек. — с целью получения сверхвысокого вакуума. Питание накала производилось через специальный разделительный накальный трансформатор 6. Было установлено, что при нагревании хорошо безгаженного электрода до температуры начала испарения молибдена

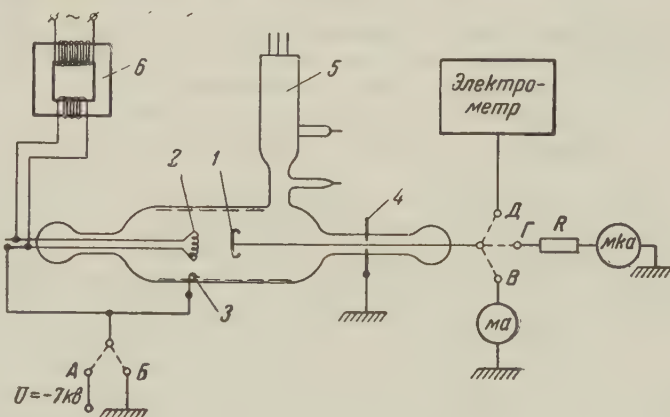


Рис. 1. Схема прибора

наблюдается интенсивное поглощение газа в приборе, причем скорость откачки такого процесса значительно превышает скорость откачки ионизационного манометра. В выбранном периодическом режиме прокаливания стеклянная оболочка прибора практически не нагревалась. Через 10÷30 час. в приборе получался вакуум, соответствующий нижнему пределу измерения ионизационного манометра $1 \cdot 10^{-10}$ мм. В наиболее благоприятных условиях весь процесс получения такого вакуума, начиная с откачки от атмосферного давления, занимал около 30 час. Измерение давления адсорбируемой компоненты остаточного газа по методу «вспыхивающей нити» в таком вакууме также произвести не удалось, так как за время порядка 1000 час. не было замечено адсорбции газа на чистых металлических поверхностях. Таким образом, можно только утверждать, что давление адсорбируемых газов в приборе меньше, чем 10^{-12} мм. После достижения указанного вакуума продолжалось прокаливание электрода 1 в том же периодическом режиме до температуры, близкой к началу испарения молибдена, еще в течение 1000 час., и время от времени производилось измерение электронной эмиссии.

Для измерения электронного тока величиной $10^{-11} \div 10^{-14}$ а был использован ламповый электрометр соответствующей чувствительности, который подключался непосредственно к электродам прибора. В других случаях электронный ток с изолированного электрода 1 оценивался по величине потенциала, до которого заряжался этот электрод под влиянием тока за определенное время (при измерении замкнут контакт В). Потенциал электрода 1 измерялся специальным ламповым вольтметром с очень большим входным сопротивлением и малой емкостью.

После тщательного периодического прогрева электрода 1 производилось контрольное измерение тока с него (замкнуты контакты В и Д). Было установлено, что после такой обработки ток эмиссии равен нулю в преде-

лах чувствительности электрометра. Далее вновь производилось прокаливание электрода 1 в течение 10 час. После остывания электрод облучался электронным потоком малой интенсивности (замкнуты контакты А и Г в течение 6 сек. При напряжении 7 кв ток в цепи электрода 1 составлял 65 μ а, а сопротивление $R=100$ Мом. Сразу после прекращения облучения была обнаружена значительная электронная эмиссия с поверхности холодного молибденового электрода (при измерении тока эмиссии замкнуты контакты Б и Д). Эмиссия уменьшается со временем: через 1 мин. после прекращения облучения ток эмиссии составляет 10^{-11} а, через 30 мин. $1,3 \cdot 10^{-12}$ а, через 10 час. 10^{-14} а.

Такой же порядок измерения эмиссии сохранялся во всех последующих опытах: предварительное периодическое прокаливание электрода в течение 8–10 час., облучение слабым потоком электронов с целью возбуждения эмиссии и измерение кривой спада эмиссии во времени. Вся эта последовательность в каждом случае повторялась несколько раз. Была получена хорошая воспроизводимость кривой спада наведенной эмиссии во времени после одинакового по времени и интенсивности облучения электродами.

Было произведено качественное определение распределения эмитируемых электронов по энергиям (при замкнутых контактах А и Д). Величина тормозящего напряжения изменялась в пределах от 0 до 7 кв. Было установлено, что большинство эмитированных электронов имеют энергию близкую к 7 квэ, т. е. равную максимальной энергии активирующих электронов. Другой независимый способ оценки энергии выходящих электронов заключается в следующем: измеряется максимальное напряжение, до которого заряжается изолированный электрод 1 под действием эмиссии (замкнут контакт Б). Это напряжение достигало 200 в, что также указывает на большую величину энергии эмитируемых электронов. При измерениях малых токов в таких условиях всегда учитывались паразитные токи поляризации и деполяризации стекла и токи утечки по изоляции, которые могут совершенно исказить результаты опытов. Необходимо также отметить, что в работе специально не определялась природа эмитируемых частиц. В качестве наиболее вероятного предположения было принято, что ток эмиссии состоит из электронов.

Таким образом, в настоящей работе установлено появление эмиссии отрицательных частиц большой энергии с поверхности чистого молибдена при комнатной температуре после облучения слабым электронным потоком. Можно допустить, что и в опытах, описанных ранее (¹), электронная эмиссия с магния в некоторых случаях также может быть связана с предшествующим облучением потоком электронов. В настоящее время продолжается изучение свойств подобной эмиссии с чистых металлов.

Считаю своим долгом выразить благодарность проф. Г. А. Тягунову за интерес к работе.

Московский инженерно-физический
институт.

Поступило
14 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Синельников, Радиотехника и электроника, 3, 12, 1523 (1958).

И. Р. ЮХНОВСКИЙ

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ СИСТЕМ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 15 I 1959)

Как уже сообщалось, вычисление свободной энергии систем заряженных частиц может быть проведено комбинированным приемом, в котором эффекты кулоновского взаимодействия рассчитываются методом коллективных переменных Д. Н. Зубарева ⁽¹⁾, а короткое взаимодействие рассматривается майеровским методом групповых интегралов. Полученная таким образом свободная энергия представляется рядом по корреляциям — групповым интегралом, построенным из майеровских функций и боголюбовских функций распределения.

В случае электронной плазмы в компенсирующем поле оказалось ⁽²⁾, что для кулоновского потенциала корреляции не расходятся в нуле. Во избежание расходимости корреляционных членов в нуле для систем разноименных ионов в работе ⁽²⁾ использовался обрезанный кулоновский потенциал типа $(1 - e^{-ar})/r$. В настоящей работе показано, что это «обрезание» излишне и для ионных систем. Приведенное выражение для свободной энергии сходится и является исходным при вычислении термодинамических величин и функций распределения.

Рассмотрим нейтральную систему ионов, взаимодействующих по закону

$$\varphi_{ab}(r_{12}) + \frac{e_a e_b}{\varepsilon r_{12}}, \quad (1)$$

где $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$; $\varphi_{ab}(r_{12})$ — «короткий» потенциал, например типа $\varepsilon_{ab} \{(r_0/r_{12})^{-12} - (r_0/r_{12})^{-6}\}$ или любого другого, в котором отталкивающая часть имеет в нуле полюс более высокого порядка, чем вандерваальсово и кулоновское притяжение.

Конфигурационный интеграл рассматриваемой системы имеет вид

$$\begin{aligned} Z &= \int \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{a,b,i,j} \frac{e_a e_b}{\varepsilon r_{ij}} \right\} \prod_{a,b,i < j} (1 + f_{ab}(r_{ij})) dq_1 \dots dq_N = \\ &= Z_k \left\{ 1 + \sum_{a,b,i,j} \frac{1}{2V^2} \int f_{ab}(r_{ij}) F_{ab}^k(r_{ij}) dq_i dq_j + \right. \\ &+ \sum_{a,b,c,i,j,k} \frac{1}{3!V^3} \int \{ f_{ab} f_{bc} + \dots + f_{ab} f_{bc} f_{ac} \} F_{abc}^k dq_i dq_j dq_k + \dots \}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $f_{ab} = \exp \{ -\varphi_{ab}/\theta \} - 1$; Z_k — конфигурационный интеграл «кулоновской» системы ($\varphi_{ab} = 0$); F_{ab}^k/V^2 , F_{abc}^k/V^3 — бинарная и тройная функции распределения «кулоновской» системы.

Основываясь на (2), Z_k можно записать в виде

$$Z_k = \exp \left\{ -\frac{F_k}{\theta} \right\} = \exp \left\{ -\sum_{a,b} \frac{N_a N_b}{2V\theta} \int \Phi_{ab}(r) dq + \right. \\ \left. - \sum_k [\alpha(k) - \ln(\alpha(k) + 1)] + \sum_{a,b} \frac{N_a N_b}{2V} \left\{ \exp(g_{ab}) - 1 - g_{ab} - \frac{g_{ab}^2}{2} \right\} dq + \right. \\ \left. + \sum_{a,b,c} \frac{N_a N_b N_c}{3! V^2} \int \{ (e^{g_{ab}} - 1 - g_{ab}) (e^{g_{bc}} - 1 - g_{bc}) (e^{g_{ac}} - 1 - g_{ac}) + \right. \\ \left. + 3g_{ab} (e^{g_{ac}} - 1 - g_{ac}) (e^{g_{cb}} - 1 - g_{cb}) \} dq_1 dq_2, \right. \quad (3)$$

где $g_{ab} = -\frac{e_a e_b}{\varepsilon \theta} \frac{1}{r} e^{-\kappa r}$; $\kappa = \frac{1}{r_d}$; r_d — дебаевский радиус: $r_d = \left(\frac{\varepsilon \theta V}{4\pi \sum_c e_c^2 N_c} \right)^{1/2}$

$\alpha(k) = \nu(k) \sum_c e_c^2 N_c (\varepsilon \theta V)^{-1}$; $\nu(k)$ — фурье-трансформанта кулоновского потенциала. Показатель (3) представляет собой ряд по корреляциям, пропорциональным N/V в соответствующей степени. Корреляции расходятся в нуле, сообщая эту особенность и свободной энергии (2). Однако расходимости можно избежать после соответствующей группировки.

Рассмотрим свободную энергию, разлагая логарифм от (2) в ряд тогда

$$F = F^k - \theta \left\{ \sum_{a,b} \frac{N_a N_b}{2V^2} \int f_{ab} F_{ab}^k dq_1 dq_2 + \right. \\ \left. + \sum_{a,b,c} \frac{N_a N_b N_c}{3! V^3} \int \{ f_{ab} f_{ab} (F_{abc}^k - F_{ab}^k F_{ac}^k) + \dots + f_{ab} f_{ac} f_{bc} F_{abc}^k \} dq_1 dq_2 dq_3 + \dots \right\} \quad (4)$$

Функции F_{ab}^k и F_{abc}^k определяются путем функционального дифференцирования F^k по потенциалу взаимодействия.

Ввиду того, что (3) является функционалом от g_{ab} , необходимо выразить δg_{ab} через $\delta \Phi_{ab}$.

Варьируя уравнение для g_{ab} (3), получим

$$\delta g_{ab} + \frac{1}{\theta V} \sum_x N_x \int \Phi_{ax} \delta g_{xb} dq_x = -\frac{1}{\theta} \delta \Phi_{ab} - \frac{1}{\theta V} \sum_x N_x \int \delta \Phi_{ax} g_{xb} dq_x,$$

и, по общему решению (4):

$$\delta g_{ab} = -\frac{1}{\theta} \left\{ \delta \Phi_{ab} + \sum_x \frac{N_x}{V} \int (g_{ax} \delta \Phi_{xb} + \delta \Phi_{ax} g_{xb}) dq_x + \right. \\ \left. + \sum_{x,y} \frac{N_x N_y}{V^2} \int g_{ax} \delta \Phi_{xy} g_{yb} dq_x dq_y \right\}. \quad (5)$$

Подставим (5) в вариацию свободной энергии кулоновской системы равной показателю (3). Тогда для бинарной функции найдем

$$F_{ab}^k = \frac{\delta F^k}{\delta \Phi_{ab}} = \frac{1}{V^2} e^{g_{ab}(r)} \left\{ 1 + \sum_x \frac{N_x}{V} \int [(e^{g_{ax}} - 1) (e^{g_{bx}} - 1) g_{ax} g_{bx}] dq_x + \dots \right\}. \quad (6)$$

$F_{abc}^k - F_{ab}^k F_{ac}^k$ равно непосредственно $-\theta \frac{\delta^2 F^k}{\delta \Phi_{ab} \delta \Phi_{ac}}$, т. е.

$$F_{abc}^k - F_{ab}^k F_{ac}^k = \exp \{ g_{ab} + g_{ac} + g_{bc} \} - \exp \{ g_{ab} + g_{ac} \}, \quad (7)$$

а тройная функция просто равна

$$F_{abc}^k = \exp \{g_{ac} + g_{ab} + g_{bc}\} \{1 + \dots\}. \quad (8)$$

Подставим (3), (6), (7) и (8) в (4). В результате сочетания «короткодействующих» и «кулоновских» частей получим свободную энергию системы в следующем окончательном виде:

$$F = F_{ид} - \frac{1}{3} \times (\epsilon \theta)^{-1} \sum_c e_c^2 N_c - \sum_{a,b} \frac{N_a N_b}{2V} \int \left(\psi_{ab} - \frac{g_{ab}^2}{2} \right) dq - \\ - \sum_{a,b,c} \frac{N_a N_b N_c}{3! V^2} \int (\psi_{ab} \psi_{ac} \psi_{bc} + 3g_{ab} \psi_{ac} \psi_{bc}) dq_1 dq_2. \quad (9)$$

Здесь $F_{ид}$ — идеальная часть свободной энергии; второй член дебаевский; третий и четвертый — соответственно попарная и тройная корреляции, построенные из сходящихся функций

$$\psi_{ab} = \exp \left\{ -\frac{\varphi_{ab}}{\theta} + g_{ab} \right\} - 1 - g_{ab}.$$

Вблизи нуля сходимость ψ_{ab} обеспечивается коротким потенциалом φ_{ab} ; на больших расстояниях, в зависимости от концентрации, могут преобладать кулоновские или «короткие» силы. Функции g_{ab} , описывающие действие кулоновских «далеких» сил, убывают с концентрацией как $\exp\{-\text{const} \cdot r \sqrt{c}\}$. Поэтому при очень больших концентрациях в корреляциях будут преобладать короткие силы и, наоборот, при малых концентрациях — кулоновские. Однако это утверждение нуждается в проверке в каждом конкретном случае.

Нужно также учесть, что перед каждой корреляцией стоит концентрационный множитель $(N/V)^i$, имеющий противоположное корреляциям поведение с концентрацией.

При малых концентрациях свободная энергия сводится к первым трем членам. В частном случае, когда

$$\varphi_{ab}(r) = \begin{cases} \infty, & 0 \leq r \leq r_{ab}^0, \\ \bar{\varphi}_{ab}(r), & r > r_{ab}^0, \end{cases}$$

$$F = F_{ид} = \frac{1}{3} \times (\epsilon \theta)^{-1} \sum_c e_c^2 N_c + \theta \sum_{a,b} \frac{N_a N_b}{2V} \int_0^{v_{ab}^0} \left(1 + \frac{g_{ab}^2}{2} \right) dq - \\ - \theta \sum_{a,b} \frac{N_a N_b}{2V} \int_{v_{ab}^0}^{\infty} \left(e^{-\bar{\varphi}_{ab}/\theta + g_{ab}} - 1 - \frac{g_{ab}^2}{2} \right) dq.$$

Последние два члена представляют собой аналог поправок Ван-дер-Ваальса для заряженных систем. По-видимому,

$$\int_{v_{ab}^0}^{\infty} \left(e^{-\bar{\varphi}_{ab}/\theta + g_{ab}} - 1 - \frac{g_{ab}^2}{2} \right) dq$$

содержит свободную энергию ассоциированных по Бьерруму ионов.

Формула (9) является исходной функцией при вычислении термодинамических функций * и исходным функционалом для функций распределе-

* Парная и тройная корреляции являются соответственно вторым и третьим вириальными коэффициентами.

ния. При этом безразлично, ведется ли дифференцирование по короткодействующему или по кулоновскому потенциалу. Так, дифференцируя (9) по φ_{ab} получим бинарную функцию распределения

$$F_{ab} = \frac{1}{V^2} \exp \left\{ g_{ab} - \frac{\varphi_{ab}}{\theta} \right\} \left\{ 1 + \sum_x \frac{N_x}{V} \int [\psi_{ax} \psi_{xb} + g_{ax} \psi_{xb} + g_{bx} \psi_{xa}] dq_x + \dots \right\},$$

$$F_{ab}(0) = 0. \quad (10)$$

При выключении коротких сил (10) переходит в (6). Полагая же заряд равным нулю, получим:

$$F_{ab} = \frac{1}{V^2} e^{-\varphi_{ab}/\theta} \left\{ 1 + \sum_x \frac{N_x}{V} \int f_{ax} f_{xb} dq_x + \dots \right\};$$

это известная из ⁽³⁾ бинарная функция нейтральных частиц.

Для тройной функции распределения

$$F_{abc} = \frac{1}{V^3} \exp \left\{ -\frac{\varphi_{ab}}{\theta} - \frac{\varphi_{ac}}{\theta} - \frac{\varphi_{bc}}{\theta} + g_{ab} + g_{ac} + g_{bc} \right\} \{1 + \dots\}.$$

Таким образом, с точностью до третьего вириального коэффициента всегда можно пользоваться суперпозиционной аппроксимацией для тройной функции распределения.

Львовский государственный университет
им. Ивана Франко

Поступило
9 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. Н. Зубарев, ДАН, 45, № 4 (1954). ² И. Р. Юхновский, ЖЭТФ, 34, в. 2 (1958). ³ Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946. ⁴ И. Р. Юхновский, ЖЭТФ, 27, 690 (1954).

П. А. ВИНОГРАДОВ

**ОБ АНОМАЛИИ ЭЛЕКТРОТЕЛЛУРИЧЕСКОГО ПОЛЯ
В РАЙОНЕ УШКАНЬИХ ОСТРОВОВ (оз. БАЙКАЛ)**

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 4 II 1959)

В течение 1950—1956 гг. группа земного электричества Иркутской геофизической обсерватории производила измерение поля теллурических токов в различных точках Байкала с целью изучения распределения токов в зависимости от конфигурации берегов и глубины Байкала.

Методика измерений заключалась в регистрации вариаций разностей потенциала электротеллурического поля установкой из двух взаимно-перпендикулярных измерительных диполей, ориентированных в меридиональном и широтном направлениях. Регистрация производилась при помощи гальванометра и электроразведочного осциллографа ЭО-3 (кратковременные измерения). В зависимости от целей измерений отлитые из химически чистого свинца электроды опускались либо на различные глубины, либо на дно Байкала. Приступая к этим измерениям, мы не имели никаких данных о целесообразности применения свинцовых электродов для измерения электротеллурических токов в пресноводных бассейнах. Поэтому для контроля надежности измерений и сравнения плотностей токов в различных средах регистрация вариаций разностей потенциалов производилась двумя установками, расположенными на суше (на берегу) и в Байкале.

Особый интерес представляло изучение электротеллурического поля в районе Ушканьих островов (ввиду некоторых особенностей их расположения и геологического строения). В этом районе измерения производились три раза: с 25 VII по 17 VIII 1951 г.; с 5 VIII по 11 IX 1952 г. и с 20 по 27 VI 1956 г., причем центры диполей обеих установок (на острове Большой Ушкань и в Байкале) находились на расстоянии 1 км от южного берега о. Б. Ушкань и морские электроды опускались на дно Байкала.

На рис. 1 приведены результаты двух измерений, иллюстрирующие одновременные изменения электротеллурического поля на дне Байкала на о. Б. Ушкань. Полная идентичность кривых вариаций разностей потенциалов в двух средах подтверждает надежность измерений и пригодность свинцовых электродов для изучения токов в пресноводных бассейнах.

Из рис. 1 и 2 видно, что характерной особенностью вариаций электротеллурического поля в этом районе является аномально большая величина амплитуды колебаний. Значительной величины достигают не только амплитуды иррегулярных колебаний (рис. 1 А), но и амплитуды короткопериодических колебаний типа P_c (рис. 1 Б) и P_t (рис. 2)*.

Амплитуда иррегулярных колебаний в умеренно возмущенные дни в среднем составляет 250—300 мВ/км, а в сильно возмущенные дни превышает 400 мВ/км. Максимальная амплитуда иррегулярных колебаний за весь период измерений равнялась 1679 мВ/км. Наблюдаемая максимальная амплитуда колебаний типа P_t равнялась 418 мВ/км, а колебаний типа P_c более 250 мВ/км. В то же время в Зусе⁽¹⁾, находящемся в 400 км от о. Б. Уш-

* P_c — pulsation continuous — устойчивые колебания, P_t — pulsation trains — цуги колебаний.

каний, за 13 лет непрерывных измерений максимальный градиент потенциала составлял всего 98 мВ/км. В табл. 1 для сравнения приведены амплитуды соответственных колебаний (продолжительностью 5—10 мин.) в 3 и на о. Б. Ушканий 9 IX 1952 г. в 15—17 час. местного времени.

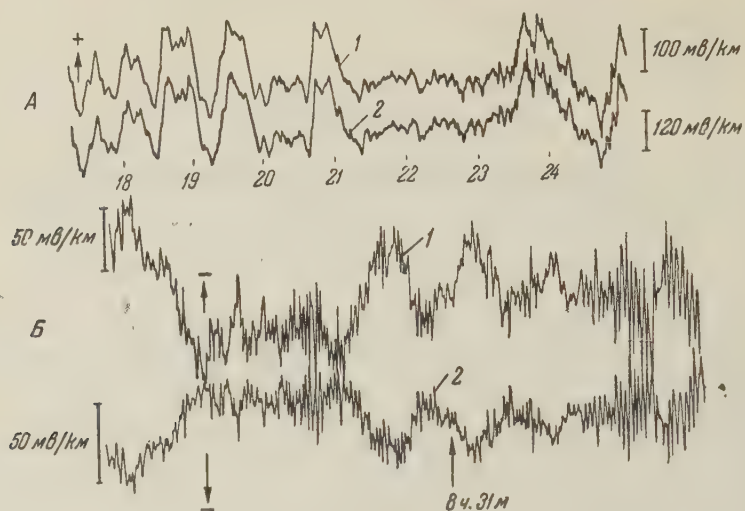


Рис. 1. Запись вариаций градиента потенциала электротеллурического поля. 1 — на дне Байкала, 2 — на о. Большой Ушканий. А — запись иррегулярных колебаний 31 VII 1951 г.; Б — запись короткопериодических колебаний типа P_c 18 VIII 1952 г.

В районе измерений результирующий вектор электротеллурического поля направлен под углом $10-15^\circ$ к меридиану (табл. 2), в районе Листиничное (2) этот угол составляет $45-60^\circ$. Такое изменение преимущественного направления градиента потенциала, можно, по-видимому, объяснить влиянием акватории Байкала на направление токов.

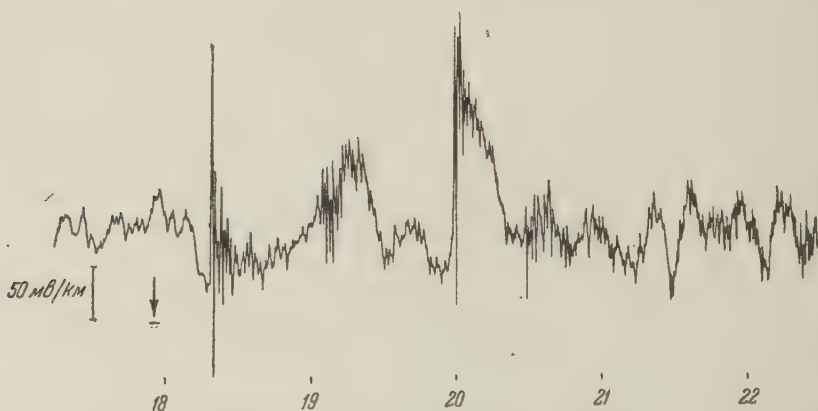


Рис. 2. Запись короткопериодических колебаний типа P_c на дне Байкала 21 VIII 1952 г.

Электрический разрез акватории Байкала еще мало изучен, но по данным имеющихся измерений серия ледовых ВЭЗ имеет хорошо выраженный трехслойный характер: первый слой — вода, имеющая сопротивление 150 ом·м; второй слой — осадочные отложения с весьма низким сопротивлением и третий слой — гранитогнейсы докембрия, имеющие весьма высокое сопротивление.

Таблица 1

Амплитуды соответственных колебаний в мв/км										
б. Ушканый	142,2	251,0	270,9	240,0	294,5	274,4	338,5	189,4	250,7	101,5
руй	14,3	20,5	18,3	16,5	19,0	17,7	23,0	15,5	20,3	9,8

Таблица 2*

Амплитуда иррегулярн. колеб., мв/км		Направл. результирующ. вектора	Амплитуда иррегулярн. колеб., мв/км		Направл. результирующ. вектора
северн. составл.	восточн. составл.		северн. составл.	восточн. составл.	
+198,1	-48,0	346°	-107,5	+25,2	167°
+117,8	-28,6	346°	+85,3	-20,1	347°
-220,1	+53,9	166°	+103,4	-25,3	346°
+159,3	-40,3	346°	-94,5	+23,9	166°
-98,4	+24,9	166°	-132,1	+33,4	166°

* Азимут результирующего вектора отсчитан от 0° (С) через 90° (З) до 360°; направленный к северу и востоку ток принят положительным.

Если амплитуду иррегулярных колебаний средней интенсивности принять равной 300 мв/км и среднюю проводимость вод Байкала $6 \cdot 10^7$ CGSE³⁾, то для плотности тока получим численное значение

$$j = \sigma E = 6 \cdot 10^7 \cdot 300 \cdot 10^{-8} \frac{1}{300} \frac{1}{3 \cdot 10^9} \text{ а/см}^2 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ а/м}^2.$$

Таким образом, при незначительной проводимости вод Байкала плотность теллурических токов в этом районе по величине близка к плотности морских токов (^{4, 5}).

Надо полагать, что здесь имеет место весьма типичный случай влияния рельефа кристаллического основания на плотность теллурических токов.

Действительно, для геологии района наблюдений характерно наличие Ушканьего порога (рис. 3) с сидящими на нем Ушканьими островами (⁶). Местами порог поднимается над соседними глубинами на 1000 м и более. По происхождению порог представляет вспучивание земной коры, возникшее на границе между северной и средней впадинами Байкала. Ушканьи острова, составляющие вершину порога, сложены метаморфическими слоистыми породами докембрия, среди которых преобладают кристаллические известняки. По Г. Ю. Верещагину, Ушканьий порог вовсе не покрыт озерными осадками, вследствие донных течений, и его поверхность сложена коренными породами; по В. В. Ламакину, не исключено, что осадки на пороге все же имеются (⁶). Как известно, осадочная толща является значительно лучшим проводником, чем коренные породы, в силу этого плотность тока в осадочной толще боль-

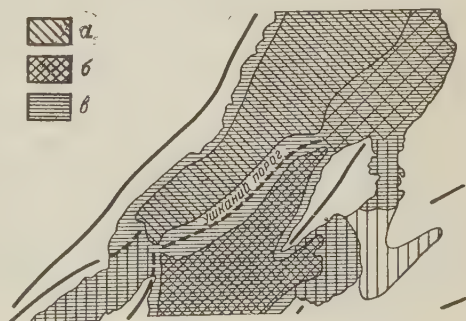


Рис. 3. Схема тектонических поднятий и впадин в районе наблюдений (⁶). а — впадина третьего уровня (северо-байкальская); б — впадина четвертого уровня (средне-байкальская); в — акватория Байкала

ше, чем в кристаллическом основании. При приближении кристаллического фундамента к дневной поверхности поперечное сечение проводящей части уменьшается и плотность тока в ней возрастает.

С другой стороны, здесь, по-видимому, обнаруживается и влияние на плотность токов некоторых особенностей распределения проводящего материала во всем Байкале в целом. Интерпретация карт сопротивлений, полученных методом электропрофилирования и ВЭЗ, показывает некоторое повышение кажущегося сопротивления берегов Байкала и примыкающих к ним участков по сравнению с сопротивлением акватории Байкала. В силу этого акватория Байкала должна стягивать линии тока, а берега Байкала, как области с пониженной электропроводностью, должны быть несколько бедны токами.

Иркутская магнитно-ионосферная станция
Научно-исследовательского института
земного магнетизма, ионосферы
и распространения радиоволн

Поступило
10 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Новым, Тр. Н.-и. инст. земн. магнет., 15 (1950). ² П. А. Виноградов, Тр. Н.-и. инст. земн. магнет., 21, 157 (1956). ³ П. А. Виноградов, ДАН, 113, № 6, 1255 (1957). ⁴ В. В. Шудейкин, ДАН, 119, № 2, 257 (1958). ⁵ Ю. Г. Рыжков, ДАН, 113, № 4, 787 (1957). ⁶ В. В. Ламакин, Ушкань острова и проблема происхождения Байкала, М., 1952, стр. 61.

П. И. ЧИНАЕВ

ОБ УСЛОВИЯХ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЗАМЕНЫ ПЕРЕДАТОЧНОЙ ФУНКЦИИ ОПЕРАТОРНЫМ $K(D)$ ИЗОБРАЖЕНИЕМ

(Представлено академиком В. С. Кулебакиным 6 XI 1959)

Среди практических методов исследования динамических свойств автоматических систем широкое распространение находит применение операторного $K(D)$ изображения, предложенного в работе (1). Особенно эффективно оператор $K(D)$ может быть использован при построении переходных процессов на электронных интеграторах. В самом деле, если

$$K(D)x = (A_0D^n + A_1D^{n-1} + \dots + A_{n-1}D + A_n)x = 0,$$

то путем замены переменных $z_1 = x$, $z_2 = Dx$, ..., $z_n = D^{n-1}x$ уравнение n -го порядка может быть сведено к n уравнениям 1-го порядка

$$\begin{aligned} Dz_1 &= z_2, \\ Dz_2 &= z_3, \\ &\dots \dots \dots \\ Dz_n &= -A_0^{-1}A_nz_1 - A_0^{-1}A_{n-1}z_2 - \dots - A_0^{-1}A_1z_n, \end{aligned} \tag{1}$$

и последние после предварительного нормирования легко набираются на интеграторе.

Однако в практике при исследовании динамики системы в качестве исходной чаще задается передаточная функция системы

$$W(D) = \frac{B_0D^n + B_1D^{n-1} + \dots + B_{n-1}D + B_n}{A_0D^n + A_1D^{n-1} + \dots + A_{n-1}D + A_n}.$$

Как показал В. С. Кулебакин, его оператор $K(D)$ представляет знаменатель передаточной функции. Для того чтобы построить переходный процесс по виду передаточной функции при нулевых начальных условиях, нужно в интеграторе задавать специально возмущение $f(t)$ и его производные. В этом случае усложняется структура интегратора и одновременно ограничивается его полезный объем блоков для интегрирования системы (1).

Возникает вопрос: нельзя ли решение, соответствующее передаточной функции $W(D)$ при нулевых начальных условиях, получить как решение однородного уравнения $K(D)x = 0$ при некоторых ненулевых начальных условиях?

Ответ на этот вопрос дает теорема В. С. Кулебакина (1), которую сформулируем в несколько ином виде.

Т е о р е м а. *Всякую непрерывную функцию $x(t)$, являющуюся регулируемой величиной устойчивой системы, можно рассматривать как интеграл линейного однородного дифференциального уравнения $K(D)x = 0$ с точностью до ϵ , где ϵ — сколь угодно малое число.*

Для того чтобы получить решение $x(t)$ при нулевых начальных условиях по передаточной функции $W(D)$, необходимо найти решение однородного уравнения $K(D)x = 0$ при начальных условиях, удовлетворяющих следующей неоднородной системе алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} A_0 x_0 + 0 x_0^{(1)} + \dots + 0 x_0^{(n-1)} &= -B_0, \\ A_1 x_0 + A_0 x_0^{(1)} + \dots + 0 x_0^{(n-1)} &= -B_1, \\ \dots & \\ A_{n-1} x_0 + A_{n-2} x_0^{(1)} + \dots + A_0 x_0^{(n-1)} &= -B_{n-1} \end{aligned}$$

сдвинуть его параллельно оси времени на величину $\frac{B_n}{A_n}$ в зависимости от знака последней.

В случае $B_n > 0$ при $f(t) = 1(t) > 0$ ось времени нужно сдвинуть вверх на величину B_n .

Полученную теорему можно обобщить на случай системы со многими переменными и произвольного внешнего возмущения $f(t)$, если $f(t)$ — аналитическая функция.

Поступило
6 XI 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. С. Кулѣб а к џ и н, 2-го Тр. Всесоюзн. совещ. по] авт. регулир., Изд. АН СССР, 1956.

Л. Г. БЕРГ и Л. А. БОРИСОВА

О ПРИРОДЕ СОЛИ ЛИНКА

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 10 II 1959)

Свыше ста лет занимает исследователей вопрос получения доломита непосредственным осаждением из растворов солей кальция и магния. Он послужил толчком к огромной экспериментальной работе, которая, однако, не смогла дать каких-либо определенных выводов. Мнение некоторых авторов, что в их опытах был получен, якобы, доломит, требовало строгой критической проверки, так как применяемые ими методы идентификации полученного вещества (количественный состав, слабая растворимость в разбавленной CH_3COOH и редко — показатель преломления) не могли дать правильного представления о его природе. При повторении некоторых из опытов наше внимание привлекла соль Линка. Получаемая путем непосредственного смешивания растворов солей Ca , Mg и NH_4HCO_3 при комнатной температуре, она представляла собой студневидный осадок, быстро кристаллизующийся при подогревании до $30-40^\circ$ и несколько медленнее — при комнатной температуре в сферолиты, слабо растворимые в разбавленной H_2CO_3 на холоду. Количественный состав ее близок к доломитовому.

Однако получаемый переменный состав осадка в зависимости от исходных концентраций солей и температуры опыта, отсутствие ромбоэдров с показателями преломления, отвечающими доломиту, меняющаяся степень растворимости в CH_3COOH как будто опровергали мнение Линка, что его соль не что иное, как доломит. Поэтому эти соли стали называться смешанными солями Линка.

Полученный нами по описанному Линком способу ⁽¹⁾ гель представляет собой по количественному составу только кальцит, по-видимому, высокой активности, которая способствует во время кристаллизации геля осаждению карбоната магния. Начавшееся через два часа после смешивания растворов обогащение осадка магнием постепенно достигает содержания MgCO_3 до 33%, CaCO_3 до 67%.

Если исходная концентрация CaCl_2 в наших опытах уменьшалась вдвое при неизменной концентрации солей Mg , то в виде соли Линка осаждается только половинное количество солей Mg , а остальная часть их выпадает в виде несквегонита. Это подтверждает предположение, что именно гель CaCO_3 способствует последующему выпадению Mg в виде соли Линка. Если же отдельно приготовленный и промытый гель CaCO_3 поместить в раствор магниевых солей, то в этом случае он уже не обладает этой повышенной активностью и весь Mg осаждается в виде несквегонита.

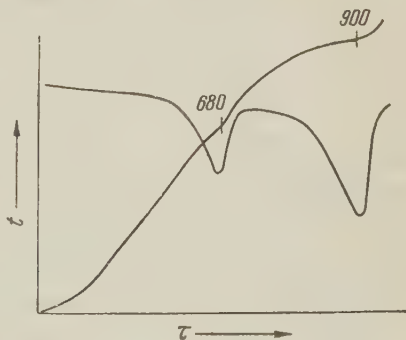


Рис. 1. Термограмма соли Линка

Кривые нагревания соли Линка, отмытой от Cl' - и SO''_4 -ионов, имеют два эндотермических эффекта, первый (680°) несколько ниже температуры разложения доломита (740°) и второй — отвечающий температуре диссоциации кальцита (900°) (рис. 1).

Сравнение рентгенограмм соли Линка и шишимского доломита позволяет сделать вывод, что соль Линка представляет собой твердый раствор кальцита в доломите, так как параметры решетки образца соли Линка отличаются несколько от кальцитовых и доломитовых, но гораздо ближе к доломитовым (рис. 2).

Расплывание линий рентгенограмм и понижение первого эндотермического эффекта на кривой нагревания могут быть вызваны как мелкой кри-

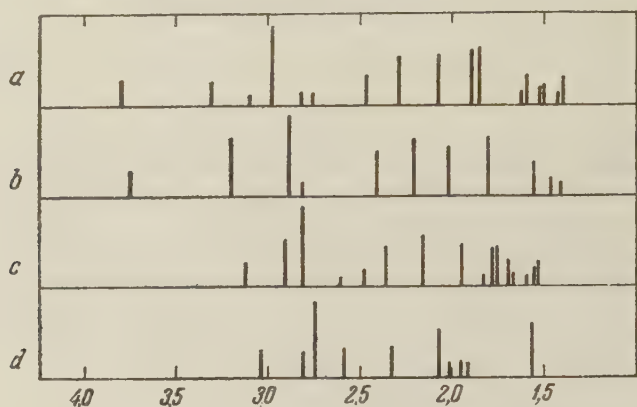


Рис. 2. Рентгенограммы солей: а — кальцита (CaCO_3), б — соли Линка, в — доломита шишимского ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), г — магнезита (MgCO_3)

сталличностью и плохим образованием кристаллов, так и неравновесным состоянием системы.

При температурах земной поверхности смесь доломита с кальцитом более устойчива, чем кальцито-доломитовые твердые растворы (²⁻⁴), что подтверждается широким распространением доломита в осадочных породах и термохимическими данными (⁵).

Таким образом, можно ожидать, что менее устойчивый кальцито-доломитовый твердый раствор при обычных условиях со временем может перейти в более устойчивую форму — механическую смесь доломита с кальцитом.

При этом не потребуется повышения температуры, необходимого, по мнению некоторых авторов (²), для увеличения подвижности ионов и правильного размещения Ca^{++} и Mg^{++} -ионов в решетке доломита (²).

При быстрой кристаллизации карбонатов этот путь возможен и в природе, на что указывает очень широкий парагенезис кальцита с доломитом. Однако медленное взаимодействие растворов путем диффузии может давать сразу устойчивую механическую смесь кальцита с доломитом.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
26 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Link, Zs. Dtsch. geol. Ges., **61**, 230 (1909). ² D. L. Graf, J. R. Gossmith, J. Geol., **64**, 173 (1956). ³ K. E. Chave, J. Geol., **60**, 190 (1952). ⁴ R. I. Harker, O. F. Tuttle, Am. J. Sci., **253**, № 5 (1955). ⁵ F. Haller, F. Ritter, Zs. Phys. Chem., **175**, 63 (1936). ⁶ Л. Г. Берг, Природа, № 7, 95 (1958).

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. И. РОЗЕНГАРТ и З. Ф. КУЗНЕЦОВА

ДЕСТРУКТИВНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ПРОПАНОМ

Взаимодействие парафиновых и ароматических углеводородов является одной из наименее изученных областей химии углеводородов. В то же время реакции между этими классами соединений могут открыть новые пути получения разнообразных ароматических веществ, а также помочь выяснению природы каталитических превращений.

Парафиновые углеводороды, как следует из патентов (^{1,2}), алкилируют бензол в присутствии фтористого водорода, фтористого бора и их смесей. В патентах подчеркивается, что для этого процесса пригодны парафины, содержащие не менее пяти атомов углерода в цепи. Деструктивное алкилирование бензола изеооктаном протекает в присутствии хлористых алюминия и цинка (³) при 25—75° с образованием трет. бутилбензола и изобутана. Отмечено, что деструктивное алкилирование бензола идет также в присутствии алюмосиликатного катализатора (⁴). В небольшой степени алкилирование бензола этаном идет на никеле, отложенном на глиноземе (⁵). При этом было получено 5% толуола, причем катализат не содержал этилбензола. Наконец, следует отметить, что в присутствии никеля на кизельгуре, по сообщению Ипатьева и Монро (⁶), при давлении 410—545 атм. и температуре 372° из бензола образуется толуол с выходом в 12—15% на пропущенный бензол. Введение в реакционную смесь метана повышает выход толуола до 15—20%. На основании этих работ и, в особенности, если учесть, что на никелевом катализаторе при давлении водорода селективно деметилируются парафиновые углеводороды и боковые цепи ароматических углеводородов (⁷⁻⁹), можно было ожидать образования толуола при взаимодействии бензола с разными парафиновыми углеводородами под давлением в присутствии никелевых катализаторов.

Проведенные нами предварительные опыты подтвердили возможность образования толуола при взаимодействии бензола с рядом нормальных парафиновых углеводородов (гептан, гексан, бутан, пропан) в присутствии никелевого катализатора при давлении 60 атм., т. е. при значительно меньшем давлении, чем в цитированной выше работе (⁶). Более подробно нами было изучено взаимодействие бензола с пропаном на никеле, отложенном на кизельгуре, описанное в настоящей статье.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на установке, в реактор которой (нержавеющая сталь ЭЯ1-Т, внутренний диаметр 2,6 см) загружалось 200 мл катализатора (никель на кизельгуре). Свежий катализатор восстанавливался перед опытом в токе водорода при атмосферном давлении и 350° в течение 4—5 часов.

Приготовленную эквимолекулярную смесь бензола (т. кип. 80,1° при 760 мм рт. ст.; $d_4^{20}=0,8787$; $n_D^{20}=1,5010$) и пропана подавали в реактор при заданном давлении с объемной скоростью 0,18. Полученные катализаторы разгоняли на колонке эффективностью в 35 т. т. Фракции, кипевшие выше бензола,

представляли собой жидкие продукты реакции, условно называемые нами «алкилбензолы». Однако эти продукты содержали также и твердые ароматические углеводороды, как нафталин, и, по-видимому, дифенил.

Таблица 1

Влияние давления на выход „алкилбензолов“ (ароматики, кипящей выше бензола) из пропан-бензольной смеси. Темп. опыта 400°, объемная скорость 0,18

№ опыта	Давление атм.	Пропущено C_3H_8 , г	Выход алкилбензолов на бензол, вес. %
28	60	45	32
29	80	35,0	32
27	100	45,0	31
30	120	85,0	30

наливали новую температуру. Опыты 37 и 38 — каждый на свежей порции катализатора. Уменьшение температуры до 300° вызвало резкое снижение выхода алкилбензолов в катализате до 10 вес. %.

Таблица 2

Влияние температуры на выход „алкилбензолов“ (ароматики, кипящей выше 80°) из пропан-бензольной смеси. Давление 60 атм., объемная скорость 0,18

№ опыта	Темп., °С	Пропущено C_3H_8 , г	Выход алкилбензолов на бензол, вес. %	№ опыта	Темп., °С	Пропущено C_3H_8 , г	Выход алкилбензолов на бензол, вес. %
35 ₁	350	23,0	28	37	450	69,0	25
35 ₂	400	23,0	28	38 ₁	350	23,0	38
35 ₃	450	23,0	21	38 ₂	300	22,0	10

При проведении длительного опыта № 14 (давление 60 атм., температура 400°) было найдено, что катализатор в процессе работы отравлялся. Выход алкилбензолов, считая на пропущенный бензол, систематически уменьшался (см. табл. 3): за первые два часа опыта выход алкилбензолов составил 27%, а за последние два часа работы в конце опыта (т. е. за период работы с 18,4 час. до 20,7 час. от начала опыта) равнялся 18%.

Активность катализатора, отравившегося в опыте № 14 за 21 час непрерывной работы, удалось повысить, пропуская через него в течение четырех часов водород при 100 атм. и 400°; после такой обработки выход алкилбензолов в катализате двухчасового опыта поднялся до 23%.

Оказалось возможным регенерировать никелевый катализатор в токе воздуха, если не давать при этом подниматься температуре в зоне окисления выше 400°. Однако такая регенерация катализатора воздухом занимала два-три дня. Перед опытом катализатор вновь восстанавливали. Вероятнее всего, что при регенерации никелевого катализатора водородом при 400° и 100 атм. происходит гидрокрекинг углеродных отложений на катализаторе.

Наряду с образованием из смеси бензола с пропаном веществ, кипящих выше бензола, происходили в незначительной степени гидрирование последнего и изомеризация образующегося циклогексана в метилциклопентан. Однако мы ни разу не наблюдали сколько-нибудь заметного количества

жидких продуктов крекинга углеводородов. Температура начала кипения головных фракций при разгонках катализата на колонках никогда не падала ниже температуры кипения азеотропной смеси бензола с метилциклопентаном.)

Введение водорода в реакционную смесь (60 атм., 400°) уменьшило содержание алкилбензолов в катализате до 10—13 вес. %. При разгонке на колонке катализата, полученного из пропан-бензольной смеси в присутствии водорода, были обнаружены низкокипящие углеводороды (начало кипения 34°). При исследовании продуктов реакции были найдены парафиновые углеводороды (гексаны), что указывает на протекание реакций гидрокрекинга и гидрогенолиза нафтендов, полученных в результате гидрирования и изомеризации ароматических углеводородов.

Сопоставляя данные настоящей работы с результатами исследования гидрогенолиза углеводородов под давлением водорода, проведенного одним из нас совместно с Е. М. Терентьевой⁽¹⁰⁾, можно заключить, что давление водорода препятствует не только реакции расщепления, но и образования С—С-связей в присутствии никелевых катализаторов. Возможно, что это явление связано с уменьшением под влиянием давления водорода активированной адсорбции насыщенных углеводородов.

Для выяснения состава продуктов, образующихся из пропан-бензольной смеси с выходом 18—38 %, все фракции катализатов, кипевшие выше бензола, были соединены и подвергнуты разгонке на той же колонке. Кривая разгонки, начиная с толуольной фракции, приведена на рис. 1. Было выделено 77 вес. % (считая на продукты реакции) толуольной фракции, содержащей 95 % толуола (непредельные отсутствуют) и имевшей следующие константы: т. кип. 109,0—111,0°; $d_4^{20}=0,8593$; $n_D^{20}=1,4923$; далее было отогнано 9 вес. % ксилольной фракции, 3 % пропилбензольной фракции и 9 % углеводородов, кипящих выше 170°. Из сопоставления данных разгонки и результатов исследования спектров поглощения фракций в ультрафиолетовой области при низких температурах* следует, что в ксилольной фракции кроме ксиолов содержится этилбензол, а в пропилбензольной — изопропилбензол.

При пропускании одного бензола в тех же условиях, что и пропан-бензольной смеси, выход алкилбензолов составлял всего лишь 8—14 %. В продуктах реакции, полученных из одного бензола, содержалось 82 % толуольной фракции (см. рис. 2), 16 % углеводородов, кипящих выше 170°; переходная фракция, содержащая ксилолы, составила всего 2 %. Таким образом, выход толуола из пропан-бензольной смеси составил в среднем 23 вес. %, считая на бензол, а средний выход толуола из чистого бензола равнялся 9 %. Таким образом, в присутствии пропана продуктов, кипящих выше бензола, образуется в 2—3 раза больше, чем при пропускании через катализатор одного бензола. Это явление вызывается, по-видимому, двумя причинами: 1) деструктивным алкилированием бензола пропаном, которое

Таблица 3

Влияние продолжительности опыта на активность катализатора. Темп. опыта 400°, давление 60 атм., объемная ск. 0,18

№ опыта	Время работы, час	Пропущено C_6H_6 , г	Выход алкилбензолов на бензол, вес. %
14	0—2,0	36	27
	2,0—4,3	31,9	26
	4,3—6,9	30,9	23
	6,9—8,9	25,6	21
	8,9—11,3	30,0	23
	11,3—13,8	31,2	23
	13,8—16,0	31,2	19
	16,0—18,4	31,2	16
	18,4—20,7	31,2	18
15*	0—2,5	34,4	23

* После регенерации водородом, 100 атм., 4 часа, 400°

* Спектральное исследование фракций было выполнено В. Л. Броуде в Институте физики АН УССР, за что выражаем ей свою благодарность.

протекает наряду с автоалкилированием бензола (идущим при пропускании одного бензола) и 2) уменьшением отравления никелевого катализатора при проведении реакции в токе пропана ⁽¹¹⁾.

Поскольку в катализатах пропан-бензольной смеси содержалось свыше 3% пропи- и этилбензольной фракций, а в катализате одного бензола не было обнаружено заметных количеств этих углеводородов (в работе Ипатьева и Монро ⁽⁶⁾) жидкие продукты реакции содержали до 98% толуола,

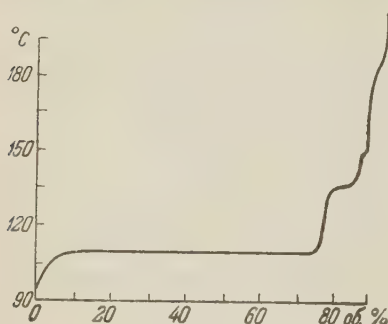


Рис. 1. Кривая разгонки смеси фракций, кипящих выше бензола, катализаторов пропан-бензольной смеси

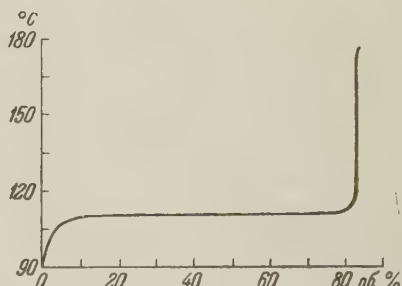


Рис. 2. Кривая разгонки смеси фракций, кипящих выше бензола, катализаторов бензола

и авторы не отметили присутствия пропи- и этилбензола), следует предположить, что в наших условиях происходило также прямое алкилирование бензола пропаном; возможно, образующийся пропилбензол частично деметилировался в этилбензол и далее в толуол.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. P. Lien, B. H. Shoemaker, C. A., **42**, 1048 (1948); Ам. пат. 2430516 (1947).
- ² S. B. Becker, C. A., **42**, 2094 (1948); Ам. пат. 2433020 (1947).
- ³ A. N. Grosse, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., **57**, 2415 (1935).
- ⁴ A. N. Sachanen, S. B. Davis, C. A., **35**, 4037—7 (1941); Ам. пат. 2234984 (1941).
- ⁵ V. I. Komarewsky, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2715 (1937).
- ⁶ V. N. Ipatieff, J. S. Monroe, J. Am. Chem. Soc., **69**, 710 (1947).
- ⁷ V. Haensel, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., **68**, 345 (1946).
- ⁸ Ch. W. Montgomery, W. A. Horne, C. A., **43**, 5584 (1949); Ам. пат. 2470712 (1949).
- ⁹ L. Melander, C. A., **41**, 950 (1947). Arkiv Mineral. geol., **A21**, № 18, 33 (1946).
- ¹⁰ Б. А. Казанский, Е. М. Терентьева, ДАН, **72**, 511 (1950).
- ¹¹ С. П. Рогов, М. В. Рысаков, И. Я. Фершт, Хим. и технол. топлива, **12**, № 10, 29 (1958).

Б. М. МИХАЙЛОВ, В. А. ВАВЕР и Ю. Н. БУБНОВ

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

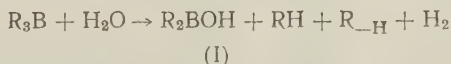
**РЕАКЦИИ БОРТРИАЛКИЛОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ
ПОДВИЖНЫЙ ВОДОРОД**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 9 II 1959)

Реакционная способность алифатических соединений бора по отношению к соединениям с активным водородом очень мало исследована. Объектом изучения служил главным образом триметилбор, который реагирует с водой⁽¹⁾, метиламином⁽²⁾, аммиаком⁽³⁾, анилином⁽⁴⁾, диаминами⁽⁵⁾, этиленгликолем и пирокатехином⁽¹⁾ в жестких условиях (при 200—300° под давлением), образуя метан и соответствующие метильные производные бора. Известно также, что триэтилбор реагирует при нагревании с β-гидридэтиловыми сиртами⁽⁶⁾, три-*n*-бутилбор кипящей бромистоводородной кислотой может быть превращен в дибутилборную кислоту, а сухим бромистым водородом в дибутилборбромид⁽⁷⁾. Одним из нас и Ф. Б. Тутурской показано, что триаллилбор обладает необычайной чувствительностью к реагентам, содержащим подвижный водород⁽⁸⁾. С водой, спиртами и аминами он реагирует даже при комнатной температуре, замещая один или два аллильных радикала на соответствующие группы.

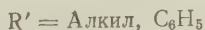
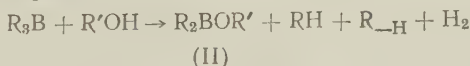
В связи со сказанным представляло значительный интерес изучить поведение высших бортриалкилов по отношению к различным реагентам с активным водородом и выявить влияние природы исходных веществ на процесс разрыва бор-углеродной связи.

Нами были изучены реакции между три-*n*-пропил-, триизопропил-, три-*n*-бутил-, триизобутил- и триизоамилбором, с одной стороны, и водой, спиртами, фенолом, аминами и меркаптанами, с другой. Оказалось, что высшие бортриалкилы при 160—170° энергично реагируют с водой, причем получают диалкилборные кислоты (I), выделяемые при перегонке в виде их ангидридов с выходами 65—71% (см. табл. 1). Реакция сопровождается образованием олефиновых углеводородов и водорода, а также предельных углеводородов. Течение процесса может быть выражено схемой:



Относительные количества образующихся при реакции углеводородов и водорода зависят от условий проведения опытов. При прибавлении воды порциями к нагретому бортриалкилу преимущественно образуются олефиновые углеводороды и водород (см. табл. 1), при нагревании же равномолекулярной смеси реагентов предельного углеводорода получается больше, чем олефинового.

В этих же условиях бортриалкилы реагируют с алифатическими спиртами или фенолом, превращаясь с выходами 65—80% в алкильные или фенольные эфиры диалкилборных кислот (II), предельные и олефиновые углеводороды и водород.



Алифатические и ароматические амины реагируют с бортриалкилами при 170—200°, гладко превращаясь в N-замещенные диалкилборамины (III). Реакция сопровождается образованием предельных и олефиновых углеводородов и водорода, соотношение которых зависит от природы исходного амина (см. табл. 1).



(III)

R' = Алкил, C₆H₅

Меркаптаны вступают в реакцию с бортриалкилами даже при комнатной температуре; однако процесс в этих условиях не доходит до конца и для его

Таблица 1

№№ пп.	R ₃ B	Моли	R'YH	Моли	Колич. газообразных продуктов реакции в молях			Продукт реакции
					C _n H _{2n+2}	C _n H _{2n}	H ₂	
1	(i-C ₃ H ₇) ₃ B	0,077	H ₂ O	0,077	0,018	0,048	0,047	[(i-C ₃ H ₇) ₂ B] ₂ O
2	(n-C ₄ H ₉) ₃ B	0,091	H ₂ O	0,094	0,013	0,071	0,075	[(n-C ₄ H ₉) ₂ B] ₂ O
3	(i-C ₃ H ₇) ₃ B	0,112	H ₂ O	0,112	0,003	0,101	0,102	[(i-C ₃ H ₇) ₂ B] ₂ O
4	(i-C ₃ H ₇) ₃ B	0,070	H ₂ O	0,080	—	0,051	0,055	[(i-C ₃ H ₇) ₂ B] ₂ O
5	(n-C ₄ H ₉) ₃ B	0,066	C ₂ H ₅ OH	0,066	0,033	0,026	0,028	(n-C ₄ H ₉) ₂ BOC ₂ H ₅
6	(n-C ₄ H ₉) ₃ B	0,053	n-C ₄ H ₉ OH	0,053	0,010	0,040	0,039	(n-C ₄ H ₉) ₂ BOC ₄ H ₉ -n
7	(n-C ₄ H ₉) ₃ B	0,075	C ₆ H ₅ OH	0,075	0,012	0,052	0,057	(n-C ₄ H ₉) ₂ BOC ₆ H ₅
8	(n-C ₄ H ₉) ₃ B	0,054	i-C ₃ H ₇ NH ₂	0,061	0,0093	0,0376	0,0394	(n-C ₄ H ₉) ₂ BNHC ₃ H ₇ -i (*)
9	(n-C ₄ H ₉) ₃ B	0,054	n-C ₄ H ₉ NH ₂	0,06	—	—	—	(n-C ₄ H ₉) ₂ BNHC ₄ H ₉ -n
10	(n-C ₄ H ₉) ₃ B	0,071	C ₆ H ₅ NH ₂	0,078	0,0232	0,0473	0,0478	(n-C ₄ H ₉) ₂ BNHC ₆ H ₅
11	(n-C ₄ H ₉) ₃ B	0,079	n-C ₄ H ₉ SH	0,085	0,0760	0,0004	—	(n-C ₄ H ₉) ₂ BSC ₄ H ₉ -n
12	(n-C ₄ H ₉) ₃ B	0,110	n-C ₄ H ₉ SH	0,11	0,0736	0,0023	0,0020	(n-C ₄ H ₉) ₂ BSC ₄ H ₉ -n (*)
13	(i-C ₃ H ₇) ₃ B	0,076	n-C ₄ H ₉ SH	0,076	0,0568	0,0044	0,0066	(i-C ₃ H ₇) ₂ BSC ₄ H ₉ -n
14	(i-C ₃ H ₇) ₃ B	0,065	n-C ₄ H ₉ TH	0,0668	0,0464	0,0053	0,0053	(i-C ₃ H ₇) ₂ BSC ₄ H ₉ -n
15	(n-C ₄ H ₉) ₃ B	0,0658	C ₆ H ₅ SH	0,066	0,031	0,014	0,014	(n-C ₄ H ₉) ₂ BSC ₆ H ₅

№№ пп.	Выход в %	Т-ра кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Анализ					
					найдено в %			вычислено в %		
					С	Н	В	С	Н	В
1	59,5	77—78/8	0,7761	1,4222	69,15	13,39	10,33	68,64	13,44	10,31
2	71,1	139—140/12	0,7903	1,4270	—	—	—	—	—	—
3	67,1	111—112/9	0,7723	1,4230	72,01	13,38	8,26	72,22	13,64	8,13
4	65,3	143—144/4	0,7934	1,4331	74,43	13,61	6,65	74,55	13,77	6,72
5	65	79—81/20	0,7886	1,4105	—	—	6,40	—	—	6,33
6	80,4	92—94/8	0,8077	1,4222	—	—	—	—	—	—
7	75,8	118—119/7	0,8798	1,4760	76,99	10,62	5,13	77,08	10,63	4,96
8	78,5	72,5°/11	0,7724	1,4250	—	—	—	—	—	—
9	86	92—93/8	0,7758	1,4302	73,90	14,28	5,66	73,09	14,31	5,49
10	74,5	117,5/11	0,8859	1,5050	76,32	10,58	5,66	76,21	10,66	5,72
11	60,5	98,2/11	0,8286	1,4598	64,42	12,50	6,15	64,51	12,45	5,81
12	68	117/8	0,8367	1,4548	—	—	—	—	—	—
13	68	107/9,5	0,8213	1,4572	67,50	12,88	5,33	67,27	12,71	5,05
14	72,8	132—133/8,5	0,8219	1,4551	70,07	12,98	4,72	69,40	12,90	4,47
15	67	124,3/11,5	0,9252	1,5194	70,00	9,34	5,38	69,91	9,29	5,25

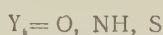
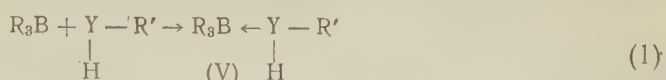
завершения следует нагревать смесь реагентов до 140—150°. В результате реакции с выходами 60—73% получаются алкильные эфиры диалкилтиоборных кислот (IV), синтезированные ранее из бортриалкилов и серы (*). При указанном способе проведения реакции, наряду с эфирами тиоборных кислот, получаются почти исключительно соответствующие предельные углеводороды. Тиофенол реагирует с бортриалкилами при 150—170°.



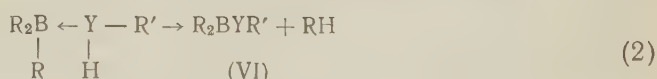
(IV)

R' = Алкил, C₆H₅

Изученные реакции являются ступенчатыми; они протекают через стадию образования комплексных соединений бортриалкилов с кислородными, азотистыми или сернистыми аддендами (V).

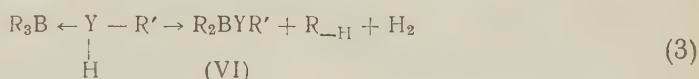


Комплексные соединения (V) претерпевают затем двоякого рода превращения. Первое из них заключается в распаде комплексов (V) на предельные углеводороды и соответствующие борорганические соединения (VI) по схеме:

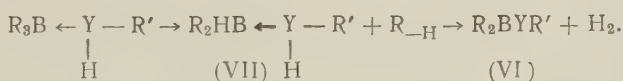


Этот процесс протекает, очевидно, через стадии отрыва протона от гетероатома и отщепления алкильной группы в виде аниона от атома бора.

Второе направление распада комплексных соединений (V) заключается в элиминировании олефинового углеводорода и водорода и образовании соединений (VI) по схеме:



Этот процесс наиболее ярко выражен при взаимодействии бортриалкилов с водой, спиртами или аминами. Он протекает с большей скоростью, когда в реакционной смеси имеется избыток бортриалкила. Влияние комплексообразования на скорость реакции элиминирования проявляется при термическом распаде пиридината три-*n*-бутилбора. Нами найдено, что выделение трибутилена завершается в данном случае в течение 6 часов при 180°, в то время как три-*n*-бутилбор претерпевает аналогичное превращение при той же температуре лишь в результате 10-дневного нагревания⁽¹⁰⁾. Возможно, что превращение комплексов (V) по схеме (3) происходит через стадию образования комплексов диалкилборанов (VII), которые затем быстро отщепляют молекулу водорода:



Изученные нами реакции являются простыми и очень удобными в препаративном отношении способами получения диалкилборных кислот, их эфиров, *N*-замещенных диалкилбораминов и эфиров диалкилтиоборных кислот.

Экспериментальная часть

I. Синтез бортриалкилов. К 4-молярному эфирному раствору *n*-бутилмагнийбромида (1,8 моля) прибавлялось 0,19 моля изобутилметабората. Реакционная смесь кипятилась 2 часа и обрабатывалась 7% соляной кислотой. Эфир и спирт удалялись в вакууме в присутствии избытка воды

при температуре не выше 50°. Выход три-*n*-бутилбора 89 г (85%), т. кип. 85—86°/8 мм. Аналогично получены три-*n*-пропилбор, триизопропилбор, триизобутилбор и триизоамилбор.

II. Реакция бортриалкилов с водой. В прибор, состоящий из трехгорлой колбы с обратным холодильником, термометром и вводом для азота, помещалось 0,07—0,1 моля бортриалкила. Прибор соединялся с газометром, исходный бортриалкил нагревался до 160—170°* и к нему в течение одного часа прибавлялось эквимольное количество воды, свободной от кислорода. При получении ангидрида диизоамилборной кислоты из триизоамилбора между прибором и газометром помещалась ловушка, охлаждавшаяся до —70°. Реакционная смесь нагревалась еще 2—3 часа при 170—180°, затем охлаждалась до комнатной температуры и прибор продувался азотом. Газовая смесь анализировалась, а жидкие продукты реакции фракционировались в вакууме.

III. Реакция бортриалкилов со спиртами. К 0,053—0,075 моля три-*n*-бутилбора прибавлялось эквимолекулярное количество спирта или фенола, и смесь кипятилась до прекращения выделения газообразных углеводов. Этиловый спирт прибавлялся к нагретому три-*n*-бутилбору небольшими порциями так, чтобы температура кипения смеси была не ниже 100—115°.

IV. Реакция бортриалкилов с аминами. Равномолекулярная смесь бортриалкилов с *n*-бутиламином нагревалась при 190—200° в течение 2—3 часов. Для завершения реакции три-*n*-пропилбора с анилином необходимо полуторачасовое нагревание смеси при 170°.

V. Реакция бортриалкилов с меркаптанами. Равномолекулярное количество бортриалкилов и меркаптанов смешивалось при комнатной температуре. По мере выделения газа смесь постепенно нагревалась до 150°. Полученные эфиры диалкилтиоборных кислот представляют собой бесцветные вещества с отвратительным запахом, смешивающиеся с органическими растворителями, на воздухе окисляются. Результаты опытов приведены в табл. 1.

VI. Пиридинат три-*n*-бутилбора. Комплекс три-*n*-бутилбора с пиридином образуется при смешении эквимолекулярных количеств исходных веществ, т. кип. 95—97°/5 мм, d_4^{20} 0,8581, n_D^{20} 1,4870.

Найдено %: С 77,61; Н 12,46; В 4,51
 $C_{17}H_{32}BN$. Вычислено %: С 78,16; Н 12,35; В 4,14

0,03 моля пиридината три-*n*-бутилбора нагревались 5,5 часов при 180—200°. Получено 0,031 моля бутилена.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Ulmschneider, J. Goubeau, Chem. Ber., **90**, 2733 (1957). ² E. Wiberg, K. Hertwig, Zs. anorg. Chem., **255**, 141 (1947). ³ E. Wiberg, A. Bolz, K. Hertwig, Zs. anorg. Chem., **256**, 177 (1948). ⁴ E. Wiberg, K. Hertwig, Zs. anorg. Chem., **257**, 138 (1948). ⁵ J. Goubeau, A. Zappel, Zs. anorg. Chem., **279**, 38 (1955). ⁶ H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert, H. Sönke, J. prakt. Chem., **147**, 226 (1936). ⁷ J. R. Johnson, H. R. Snyder, M. G. van-Camperen, J. Am. Chem. Soc., **60**, 115 (1938). ⁸ Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тютюрская, ДАН, **123**, 479 (1958). ⁹ Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 172. ¹⁰ L. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5016 (1955).

* Реакция с триизопропилбором проводилась при 130—140°.

И. С. МУСТАФИН

О ПРЕДЕЛЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ

(Представлено академиком А. А. Бергом 24 III 1959)

Многие из применяющихся в настоящее время аналитических реактивов позволяют уверенно открывать доли микрограмма искомого вещества при значительных предельных разбавлениях (^{1,2}). И все же в ряде случаев такая чувствительность оказывается недостаточной, о чем свидетельствуют продолжающиеся поиски новых реактивов и разработка приемов концентрирования искомого компонента или аналитической формы.

Чувствительность данного реактива по отношению к тому или иному веществу, хотя и зависит от целого ряда факторов (природы растворителя, реакции среды, температуры, характера аналитического эффекта, способа наблюдения, наличия мешающих веществ и т. п.), но при прочих равных условиях определяется химическим строением конечного продукта реакции. Именно последнее предопределяет такие важные свойства аналитической формы, как растворимость, глубина и интенсивность окраски (³⁻⁸). Важность значения указанных свойств связана с тем, что на практике мы в подавляющем большинстве случаев имеем дело или с реактивами-осадителями, или с колориметрическими реактивами. Первые, как известно, в качестве аналитического эффекта показывают появление (исчезновение) бесцветного или окрашенного осадка, растворимость которого решающее значение имеет для чувствительности. Аналитический эффект в случае колориметрических реактивов сводится к изменению характера окраски раствора; очевидно, что при этом чувствительность зависит от колористических свойств аналитической формы.

Химический анализ в настоящее время располагает огромным арсеналом реактивов, главным образом органических, и число их продолжает расти. На некоторые ионы уже предложены сотни веществ, а поисковые исследования, направленные на отыскание новых, более чувствительных или более специфических реактивов ведутся, не прекращаясь ни на один день. При этом нельзя не задуматься над тем, сколь целесообразны в каждом отдельном случае эти поиски.

Чувствительность прямого открытия любого искомого вещества с помощью химических реакций должна иметь некоторое минимальное значение, ниже которого не позволяют спуститься физические и физиологические закономерности восприятия аналитического эффекта. Эти закономерности почти не рассматриваются в учебниках и справочниках, чаще всего ограничивающихся обсуждением взаимной связанности уверенно открываемого минимума и предельного разбавления.

Очевидно, что если в основе аналитического процесса лежит некаталитическая, визуально наблюдаемая химическая реакция и для проведения ее требуется избыток реактива, то появление осадка или изменение окраски раствора будет заметно только тогда, когда концентрация искомого вещества не будет меньшей, чем требует предельное разбавление данной реакции. В противном случае аналитический эффект не будет наблюдаться, хотя аналитическая форма и будет присутствовать в количествах, лимитируемых произведением растворимости или константой нестойкости ее. Та-

кое положение обусловлено чувствительностью нормального глаза к восприятию различия в окраске или освещенности сравниваемых предметов или поверхностей. Например, между идеально белой и абсолютно черными поверхностями теоретически допустимо существование бесконечного числа серых поверхностей, окрашенных в так называемые ахроматические цвета. Однако из них нормальный глаз в лучшем случае различает только около 250.

Следовательно, при обычных интенсивностях светового потока мы способны воспринять примерно 0,4%-е различие в освещенности двух однородных поверхностей. В том случае, если мы наблюдаем световой поток не после отражения, а после прохождения его через некоторую среду, то две рассматриваемые нами равные площади будут казаться различно освещенными только тогда, когда 0,4% одной из них будет заэкранировано.

Совершенно аналогично обстоит дело и со способностью глаза различать отдельные цвета в видимой области спектра электромагнитных колебаний; чувствительность глаза имеет предельное значение, различное к различным цветам. Предположим, что мы наблюдаем в проходящем дневном свете взаимодействие в растворе искомого вещества и предельно-чувствительного на него реактива-осадителя; при этом взаимодействии из бесцветных компонентов образуется бесцветное, совершенно нерастворимое вещество.

Оно может быть нами обнаружено визуально только тогда, когда, как уже говорилось, осадок будет экранировать $\sim 0,4\%$ проходящего через раствор света, т. е. площадь осадка будет порядка 0,4% всей рассматриваемой площади.

Осадок, вероятно, не монолит, а состоит из множества отдельных частичек; размеры последних во всех трех измерениях должны быть порядка $1\text{ }\mu$, иначе они будут частично огибаться световым потоком. Следовательно, кажущаяся толщина осадка, состоящего даже из единственного слоя частиц, не может быть менее 10^{-4} см. Эти рассуждения дают возможность рассчитать объем осадка; вес осадка, образовавшегося в некотором объеме раствора реагирующих веществ, может быть рассчитан исходя из того, что уд. вес его близок к 1. Пренебрегая процессами светорассеяния, мы можем далее ориентировочно рассчитать молярную концентрацию искомого компонента при предельном разбавлении его в реакции взаимодействия с предельно-чувствительным реактивом-осадителем.

Зависимость чувствительности колориметрических реактивов от длины волны и интенсивности окраски аналитической формы в литературе неоднократно обсуждалась⁽⁹⁻¹²⁾. Предельная чувствительность их может быть рассчитана, исходя из известного уравнения $\epsilon = D/C \cdot l$, в котором все символы обозначают характеристики аналитической формы: ϵ — молярный коэффициент погашения; D — оптическая плотность раствора; C — концентрация раствора в мол./л, l — толщина слоя раствора в сантиметрах.

Нормальный глаз всегда вполне уверенно отличает оптически пустой раствор от раствора, имеющего оптическую плотность около 0,02. Следовательно, D раствора аналитической формы у границы чувствительности рассматриваемого нами типа реактивов не может быть менее 0,02.

Если принять далее, что ϵ аналитической формы равно 10^5 (в практике эта величина чаще всего порядка 10^4), то мы имеем все данные для ориентировочного расчета предельной чувствительности колориметрических реактивов при заданной толщине слоя окрашенного раствора, например при $l = 1$ см.

В табл. 1 охарактеризована чувствительность открытия искомого вещества (M — мол. вес) с применением реактивов рассмотренного типа.

Цифры этой таблицы, во-первых, дают логическое обоснование того факта, что при прочих равных условиях реактивы-осадители, дающие окрашенные аналитические формы, оказываются более чувствительными, чем реактивы, дающие бесцветные осадки.

Во-вторых, они дают возможность утверждать, что, например, сомнительна возможность существования реактива-осадителя на литий, который позволил бы прямо открыть его при концентрациях, значительно меньших 0,05 $\mu\text{г/мл}$; указанный открываемый минимум, например, для уранилона не может быть превзойден и в случае применения колориметрических реактивов.

Т а б л и ц а 1

Расчетные данные предельной чувствительности колориметрических реактивов при толщине слоя, равной 1 см, и реактивов-осадителей

Для открываемого вещества	Реактив	
	колориметрич.	осадитель
Минимальн. конц. в мол/л	10^{-7}	10^{-6}
Открываемый минимум $\mu\text{г/мл}$	$10^{-4} M$	$10^{-3} M$
Предельное разбавление	$1 : 10^9 M$	$1 : 10^8 M$

Конечно, приведенные расчеты весьма приближенны, в них не учитываются некоторые важные факторы (уравнение реакций взаимодействия, растворимость осадков и варьирование размеров их частиц, светорассеяние, стойкость аналитических форм и др.); но они достаточно точны для оценки в каждом конкретном случае перспектив поиска более чувствительных реактивов.

Эти элементарные расчеты, кроме того, свидетельствуют об актуальности разработки эффективных приемов преодоления недостаточной чувствительности предельно-чувствительных реактивов.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
24 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. Файгль, Капельный анализ, М., 1937. ² F. Weleher, Organic anal. reagents, N. Y., 1947—48, 1—4. ³ В. Кузнецов, Докт. диссертация, М., 1948, стр. 376. ⁴ В. Кузнецов, Усп. хим., 18, 75 (1949). ⁵ Л. Кульберг, И. Мустафин, Н. Кочетков, ДАН, 85, 1285 (1952). ⁶ Л. Кульберг, И. Мустафин, Зав. лаб., 19, 1148 (1953). ⁷ И. Мустафин, Науч. ежегодник Саратовск. унив. за 1954 г., стр. 514. ⁸ И. Мустафин, Л. Кульберг, Уч. зап. Саратовского унив., 43, 101 (1956). ⁹ А. Бабков, Зав. лаб., 11, 999 (1945). ¹⁰ Л. Гинзбург, Ю. Лурье, Зав. лаб., 14, 538 (1948). ¹¹ Л. Кульберг, Органические реактивы в аналит. химии, М., 1950, стр. 25. ¹² А. Бабко, А. Пилипенко, Колориметрический анализ, М., 1951, стр. 30.

Г. В. РАКОВА, член-корреспондент АН СССР А. А. КОРОТКОВ и ЛИ ЦЗУН-ЧАН

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА С ПИПЕРИЛЕНОМ И ДИИЗОПРОПЕНИЛОМ

В настоящем сообщении излагаются результаты работы, являющейся развитием ранее проведенного исследования по сополимеризации дивинилита и изопрена. Как и в предыдущем случае, нами применялся изопрен, содержащий радиоактивный изотоп C^{14} . Большинство опытов по раздельной полимеризации и сополимеризации изопрена, пиперилена и диизо-

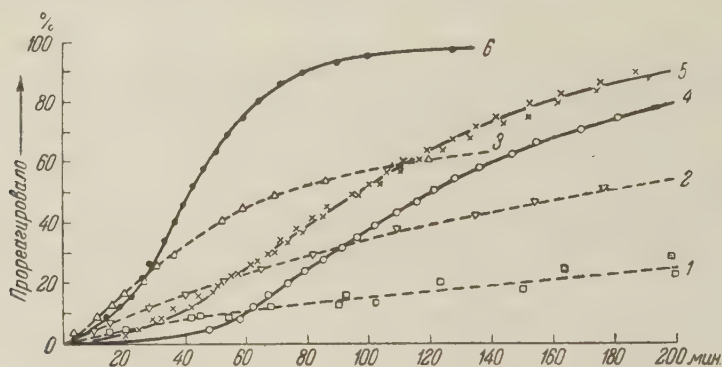


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации пиперилена: (1—50°, 2—60°, 3—70°) и диизопропенила (4 и 5 — 70°, 6—80°), $C_{\text{мон}} = 2$ моль/л, $C_{\text{кат}} = 0,01$ моль/л (в случае 5 0,02 моль/л, 6 — 0,03 моль/л)

пропенила в растворе гексана бутиллитием проведено при 50°, концентрации катализатора 0,01 моль/л и мономеров 2 моль/л. Методика полимеризации и синтеза изопрена, меченного C^{14} , описаны ранее (^{1,2}).

При раздельной полимеризации бутиллитием более активным мономером является изопрен (см. рис. 2). В стационарный период скорость полимеризации изопрена при концентрации бутиллития 0,0035 моль/л равна примерно 0,1 моль/л·мин., а пиперилена и диизопропенила 0,0035—0,0040 моль/л·мин. при концентрации бутиллития 0,01 моль/л.

Протекание реакции полимеризации пиперилена отличается от таковой для диизопропенила отсутствием заметного индукционного периода. Следовательно, при полимеризации пиперилена константа скорости реакции зарождения цепей, т. е. реакции взаимодействия мономера с исходным катализатором — бутиллитием, близка к константе скорости реакции роста цепей, в то время как для случая диизопропенила первая константа значительно меньше второй.

Повышение концентрации бутиллития с 0,01 до 0,02 моль/л приводит к сокращению индукционного периода примерно в два раза, но скорости реакции полимеризации диизопропенила в стационарный период практически не изменяется. Существование такой зависимости позволяет допустить наличие реакции дезактивации активных центров полимеризации за счет

взаимодействия их друг с другом, подобно тому как это происходит при полимеризации изопрена бутиллитием ⁽³⁾. Необходимо отметить явление снижения скорости реакции полимеризации пиперилена в области превращения выше 50% в значительно большей степени, чем можно было бы ожидать в результате убыли концентрации мономера. Пока этому явлению не найдено объяснения.

Скорости реакции полимеризации диизопропенила и пиперилена в стационарный период примерно одинаковы (см. кривые для 70° на рис. 1).

При сополимеризации скорость реакции и состав сополимеров определяются именно величиной скорости полимеризации мономеров в стационарный период, поэтому не является неожиданным, что кинетические кривые сополимеризации изопрена с диизопропеном и пипериленом практически совпадают (рис. 2, 2). Если количество мономеров, прореагировавших

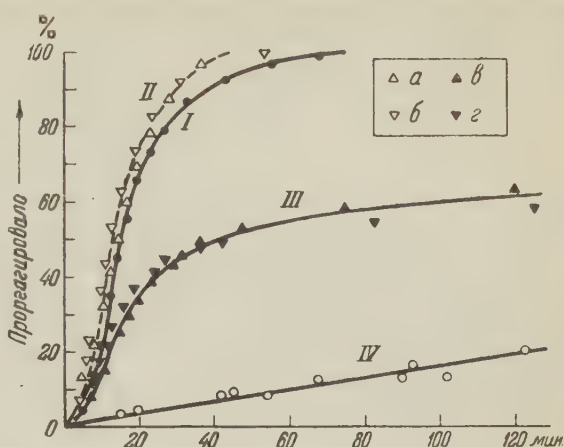


Рис. 2. Кинетические кривые раздельной и совместной полимеризации при 50°: I — изопрен; II — расчетная кривая (количество прореагировавших при сополимеризации мономеров выражено относительно исходного количества изопрена: а — изопрен-пиперилена, б — изопрен-диизопропенил; III: в — изопрен-пиперилена (1 : 1), з — изопрен-диизопропенил (1 : 1), IV — пиперилена

при сополимеризации, выразить в процентах от взятого изопрена, то кинетическая кривая ложится близко к таковой для раздельной полимеризации изопрена (кривые 1а и 1 на рис. 2). Некоторое смещение кривой связано

с несколько более высокой скоростью реакции из-за повышенной концентрации катализатора (0,01 вместо 0,0035 моль/л) в опытах по сополимеризации и небольшим искажением результатов за счет участия в реакции роста цепи пиперилена или диизопропенила, особенно в период истощения изопрена. Итак, в начальный период скорость реакции сополимеризации соответствует скорости реакции раздельной полимеризации изопрена, а после истощения изопрена — скорости раздельной полимеризации второго мономера.

Как уже указывалось, диизопропенил и пиперилена различаются между собой по скорости реакции зарождения цепей. При сополимеризации их с изопреном это различие отсутствует и кинетические

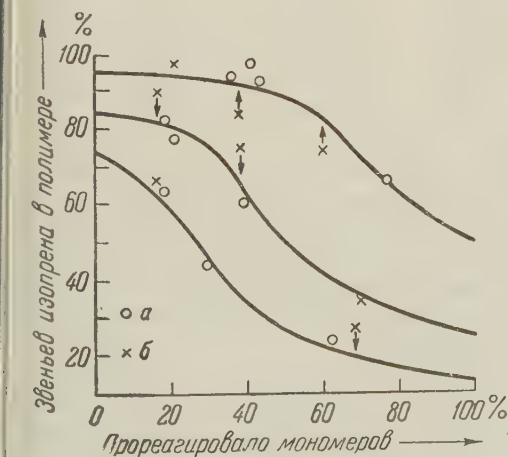


Рис. 3. Расчетные интегральные кривые состава сополимеров систем изопрен-пиперилена и изопрен-диизопропенил при 50° (а, б — эксп. точки); $\alpha = 17$, $\beta = 0,06$

кривые совпадают; следовательно, ответственным за скорость реакции зарождения цепей является более активный мономер — изопрен.

Обычно в процессе роста сополимерных цепей участие каждого мономера пропорционально его концентрации и относительной активности и сильно зависит от активности центров полимеризации на концах полимерных це-

ней, образованных данным мономером. В рассматриваемом случае, судя по кинетике реакции сополимеризации, скорость роста сополимерных цепей не зависит от вида мономерного звена, образующего центр полимеризации. Иными словами, на активность центра полимеризации не влияет образующий его мономер, т. е. $K_{11} = K_{21}$ и $K_{22} = K_{12}$. Поэтому для случая сополимеризации изопрена с пипериленом или диизопропенилом можно воспользоваться уравнением, предложенным Уоллом (4):

$$\lg \frac{r}{A_0} = \alpha \lg \frac{B}{B_0} \quad \text{или} \quad \frac{A}{A_0} = \left(\frac{B}{B_0} \right)^\alpha,$$

где

$$\alpha = \frac{K_{11}}{K_{12}} \quad \text{и} \quad \beta = \frac{1}{\alpha} = \frac{K_{12}}{K_{11}}.$$

Для трех соотношений изопрена со вторым мономером (1:1, 1:3 и 1:6,4) экспериментальные точки лежат вокруг кривых сополимеризации, построенных для $\alpha = 17 \pm 5$ и, соответственно, $\beta = 0,06 \pm 0,02$ (см. рис. 3). При сополимеризации пиперилена практически все точки лежат в пределах погрешности опыта, в случае же диизопропенила разброс их оказался значительно большим.

Таблица 1

Результаты опытов по сополимеризации изопрена и пиперилена в гексане при разных температурах и с добавкой диэтилового эфира при 60°

№№ оп.	Т-ра, °С	Содерж. эфира в растворе, %	Глубина превращ., %	Содержание изопрена, мол. %		Максим. скорость реакции, моль/л·мин.	$\alpha_{\text{выч}}$
				в исходной смеси	в полимере		
24	50	0	19,4	19,8	67,7	0,026	13,6
21	60	0	20,6	20,2	65,7	0,066	12,0
22	70	0	21,2	20,0	62,8	0,158	10,5
25	70	0	24,2	20,0	64,4		13,3
23	80	0	28,0	20,0	62,8	0,182	15,0
26	80	0	28,6	20,6	56,6		9,1
28	60	5	26,4	20,0	54,5	0,116	7,8
27	60	10	27,9	20,0	44,7	0,172	5,0
29	60	20	34,9	20,0	43,4	0,170	4,9

Величина констант сополимеризации практически не зависит от температуры (см. табл. 1, опыты №№ 21—26). Следовательно, энергия активации реакции роста цепей за счет изопрена существенно не отличается от таковой за счет пиперилена. Между тем, константы скорости этих реакций различаются примерно в 20 раз. Тем самым меньшая активность пиперилена связана исключительно с пространственным фактором, наличием по сравнению с изопреном стерических препятствий.

Скорость полимеризации и сополимеризации двуэтиленовых углеводородов бутиллитием значительно увеличивается при наличии в реакционной среде даже небольших количеств простых эфиров и других комплексообразующих соединений. Такое же явление наблюдается при сополимеризации изопрена и пиперилена (табл. 1, опыты №№ 21 и 27—29). С повышением концентрации диэтилового эфира скорость реакции сополимеризации в начальном периоде возрастает и стремится к пределу в области концентрации, равной примерно 10% эфира в растворителе. Максимальная скорость реакции превышает таковую в чистом растворителе примерно в 3 раза. С повышением концентрации эфира изменяется также и состав сополимера. Содержание звеньев изопрена снижается с 63—68% в сополимере, полученном в чистом растворителе, до 43—45% и соответственно константа сополимеризации α снижается до 5. Эфир только при относительно больших концентрациях, более чем в 100 раз превышающих концентрацию бу-

силлития, оказывает существенное влияние на скорость и на направление реакции сополимеризации. Полученные результаты дают основание предположить, что активный центр полимеризации в среде эфира представляет собой неустойчивое комплексное соединение, содержащее две или более молекул диэтилового эфира:



Такой комплексный активный центр полимеризации приводит к относительно большему ускорению реакции роста цепей за счет пиперилена (примерно в 2,5 раза больше, чем за счет изопрена).

Итак, если при сополимеризации изопрена с дивинилом происходит «обращение» активности и на основании данных о раздельной полимеризации нельзя предсказать состав образующегося сополимера, то в рассмотренных здесь случаях относительная активность мономеров при раздельной и совместной полимеризации сохраняется и может быть выражена рядом: изопрен \gg пиперилен \gg диизопропенил. Это различие в активности обусловлено только стерическими причинами; оно не изменяется с повышением температуры и существенно уменьшается, если реакцию полимеризации осуществлять в смешанном растворителе: гексан + диэтиловый эфир.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
5 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Ракова, А. А. Коротков, ДАН, 119, 982 (1958). ² А. А. Коротков, Г. В. Ракова, Изотопы и излучения в химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 358. ³ А. А. Коротков, Н. Н. Чеснокова, Л. Б. Трухманова, Тез. докл. IX конф. по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1956. ⁴ F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc., 63, 1862 (1941).

Ю. А. ТИТОВ и А. И. КУЗНЕЦОВА¹

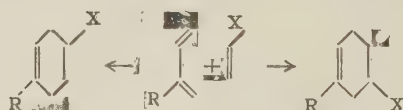
ЭЛЕКТРОННАЯ ПРИРОДА ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ДИЕНЕ И ДИЕНОФИЛЕ И СТРУКТУРНАЯ НАПРАВЛЕННОСТЬ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 3 III 1959)

При диеновых конденсациях несимметрично замещенных диенов с несимметричными диенофилами из двух возможных структурных изомеров преимущественно образуется какой-либо один. Такая структурная избирательность безусловно связана с механизмом диенового синтеза, и поэтому ее изучение может являться одним из путей установления механизма этой важной реакции.

Для изучения структурной направленности мы избрали в качестве диенофилов акриловую кислоту, содержащую электроноакцепторную карбоксильную группу, и стирол, имеющий электронодонорную фенильную группу; эти диенофилы вводились в диеновые конденсации как с 1-замещенными, так и с 2-замещенными диенами.

В случае 2-замещенных бутадиенов состав смеси аддуктов устанавливался различными методами в зависимости от типа заместителя в диене.



Аддукты с изопреном путем дегидрирования и окисления переводились в соответствующие ароматические кислоты, по соотношению которых делались выводы о составе исходной смеси. В случае 2-фенилбутадиена изомерные аддукты удалось разделить дробной кристаллизацией. Наконец, аддукты 2-метоксибутадиена и хлорпрена кислотным гидролизом переводились в соответствующие кетосоединения, которые разделялись кристаллизацией и хроматографированием на окиси алюминия. Полученные результаты сведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что изученные заместители, несмотря на различие их электронных свойств, не имеют резко выраженных различий по направляющему влиянию в диеновых конденсациях. Тем не менее соотношение получающихся изомеров в определенной степени зависит от природы заместителей, и по ориентирующему влиянию заместители в диене можно расположить в следующий ряд:



* Данная работа является продолжением исследований, проводившихся под руководством академика И. Н. Назарова.

Таблица 1

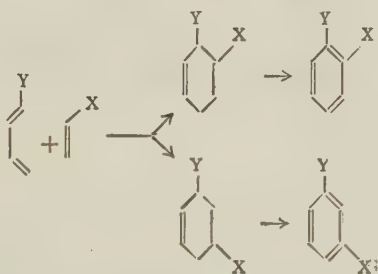
Конденсации 2-замещенных бутадиенов с несимметричными диенофилами

R	X	Условия реакции	Выход аддуктов, %	Константы аддуктов		Соотношение пара- и мета-изомеров
				т. кип. (°C/мм)	n_D^{20}	
CH ₃	COOH	200° 2 ч.	80	140—145/15	*	1,9:1
C ₆ H ₅	COOCH ₃	150° 5 ч.	73	165—166/6	*	4,5:1
CH ₃ O	COOH	150° 10 ч.	72	151—155/12	1,4722	8:1
Cl	COOH	150° 5 ч.	83	162—165/17	*	9,3:1
CH ₃	C ₆ H ₅	200° 10 ч.	31	120—122/20	1,5356	3,5:1
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	150° 50 ч.	54	210—215/10	*	только пара
CH ₃ O	C ₆ H ₅	150° 10 ч.	59	140—145/12	1,5170	12:1
Cl	C ₆ H ₅	150° 12 ч.	20	110—114/8	1,5546	14,3:1

* Аддукт частично кристаллический.

Фенильный заместитель в диенофиле, по нашим данным, является более сильным пара-ориентантом, нежели карбоксильный.

Структурная направленность диенового синтеза для 1-замещенных бутадиенов была изучена также при всех возможных комбинациях фенильного и карбоксильного заместителей в обоих компонентах. Конденсации проводились нагреванием смеси диена и диенофила при 150° в течение 3—60 часов.

X = COOH; C₆H₅. Y = COOH; C₆H₅.

Для доказательства строения полученные аддукты дегидрировались в соответствующие ароматические соединения, разделявшиеся кристаллизацией и хроматографированием на окиси алюминия. Полученные результаты сведены в табл. 2.

Таблица 2

Конденсации 1-замещенных бутадиенов с несимметричными диенофилами

№№ по пор.	Y	X	Выход аддуктов, %	Константы аддуктов		Соотношение изомеров	
				т. кип. (°C/мм)	n_D^{20}	орто : мета	орто-транс орто-дис
1	C ₆ H ₅	COOCH ₃	61	144—149/5	1,5372	39:1	8:1
2	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	33	190—198/10	1,5912	8,1:1	—
3	COOH	COOH	86	170—175/35	*	8,8:1	8,6:1
4	COOH	C ₆ H ₅	58	220—225/25	*	5,7:1	17:1

* Аддукт частично кристаллический.

С точки зрения ионного механизма диенового синтеза (^{1,2}), в случае несовпадающей полярности концов молекул диена и диенофила (№№ 1 и 4 в табл. 2) должен был бы получаться преимущественно орто-изомер, а в случае совпадающей полярности (№№ 2 и 3 в табл. 2) — преимуще-

ственно мета-изомер. Однако нами было показано, что во всех случаях в получаемой смеси аддуктов преобладает орто-изомер, и это, по-видимому, исключает определяющую роль полярности молекул в структурной направленности диенового синтеза.

Вместе с тем и в случае 1-замещенных диенов природа заместителей определенным образом влияет на соотношение структурных изомеров. Так, при наличии электронодонорного заместителя в диене и электроноакцепторного заместителя в диенофиле (№ 1 в табл. 2) доля мета-изомера в смеси составляет всего 2—3%. В случае совпадающей полярности заместителей (№№ 2 и 3 в табл. 2) количество мета-изомера увеличивается до 10—11%. Наконец при электроноакцепторном заместителе в диене и электронодонорном заместителе в диенофиле (№ 4 в табл. 2) структурная избирательность еще более ослабевает и количество мета-изомера составляет уже около 15%.

Таким образом, на основании полученных нами результатов следует сделать вывод, что переход от электронодонорного к электроноакцепторному заместителю в диене или диенофиле не вызывает обращения структурной направленности, как это должно быть при ионном механизме диенового синтеза (¹, ²). Поэтому ионный механизм следует отвергнуть, как не объясняющий одной из основных закономерностей реакции. Механизм диенового синтеза через кинетически независимые свободные радикалы с открытой цепью (³, ⁴), по-видимому, также неприемлем, поскольку он несовместим с наличием пространственной избирательности реакции (⁵) и тем фактом (⁶, ⁷), что при ретродиеновом распаде свободные радикалы не образуются. По-видимому, для диенового синтеза наиболее вероятным является механизм с гомолитической перегруппировкой электронов в пределах циклического переходного комплекса, стереохимически подобного аддукту.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
27 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. J. F. Hudson, R. Robinson, J. Chem. Soc., № 3, 715 (1941).
² R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc., 64, 3059 (1942). ³ J. B. Harkness, G. B. Kistiakowsky, W. H. Mears, J. Chem. Phys., 5, 682 (1937).
⁴ C. Walling, J. Peisach, J. Am. Chem. Soc., 80, 5819 (1958). ⁵ K. Alder, W. Stein, Angew. Chem., 50, 510 (1937). ⁶ F. O. Rice, M. Ruoff, J. Am. Chem. Soc., 60, 955 (1938). ⁷ L. Küchler, Chem. Zbl., 1, 2386 (1939).

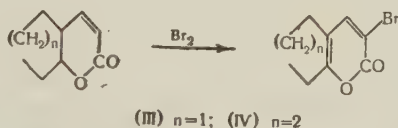
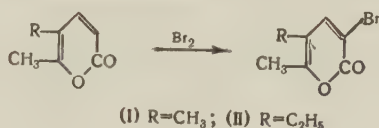
Н. П. ШУШЕРИНА, Р. Я. ЛЕВИНА и Н. Д. ДМИТРИЕВА

**δ-ЛАКТОНЫ
3-БРОМПИРОНЫ-2**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 18 II 1959)

Как известно из литературных данных, бромирование пиранов-2 приводит к получению 3-бромзамещенных пиранов (1-4).

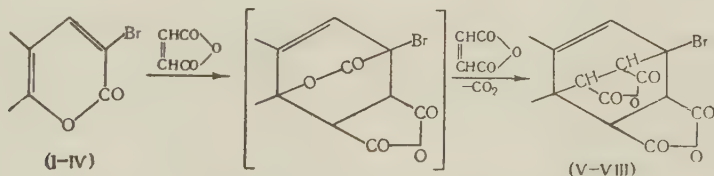
В настоящей работе был получен ряд 3-бромпиранов-2 (в литературе не описанных) из 5,6-диалкилпиранов-2 и 5,6-циклоалканопиранов-2, синтезированных с помощью разработанного нами ранее метода из соответствующих дибромидов δ-эноллактонов (5, 6):



Выход 3-бромпиранов-2 составлял 28—56%. Были синтезированы 3-бром-5,6-диметилпиран-2 (I), 3-бром-5-этил-6-метилпиран-2 (II), 3-бром-5,6-циклопентанопиран-2 (III) и 3-бром-5,6-циклогексанопиран-2 (IV).

Далее было впервые изучено поведение 3-бромпиранов-2 в диеновом синтезе (в реакции с малеиновым ангидридом).

Оказалось, что 3-бромпираны-2, подобно самим пиранам-2, легко вступают в реакцию диенового синтеза с малеиновым ангидридом, выделяя углекислоту и образуя кристаллические двойные аддукты (V—VIII; выход 50—80%), отвечающие присоединению двух молекул малеинового ангидрида в молекуле бромпирана:



Экспериментальная часть

Бромирование пиранов-2. К раствору 0,05 моля пирана-2, в 30 мл абсолютного эфира прибавляли 0,06 моля брома при охлаждении водой и оставляли реакционную смесь на ночь. После испарения растворителя и избытка брома остаток закристаллизовывался. Константы, выходы и данные анализа полученных 3-бромпиранов-2, после перекристаллизации их из спирта, приведены в табл. 1.

Получение аддуктов 3-бромпиранов-2 с малеиновым ангидридом. Раствор 0,004 моля 3-бромпирана-2 и 0,008 моля малеинового ангидрида в 4 мл ксилола кипятили в течение

3-Бромпироны-2

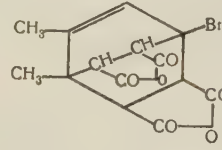
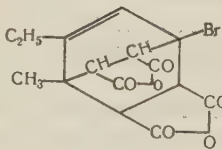
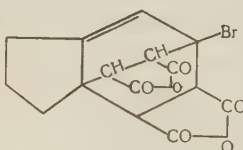
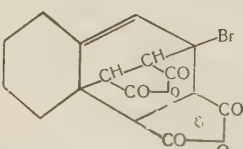
№№ формул	Название	Т-ра пл., °C	Выход, %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
				С	Н		С	Н
I	3-Бром-5,6-диметилпирон-2	97—98	53	41,84	3,84	$C_7H_7O_2Br$	41,42	3,48
II	3-Бром-5-этил-6-метилпирон-2	66—67 (из водного спирта)	36	41,68 44,63 44,67	3,70 4,25 4,40	$C_8H_9O_2Br$	44,26	4,18
III	3-Бром-5,6-циклопентанопирон-2	140—141	28	44,99 45,08	3,38 3,47	$C_8H_7O_2Br$	44,70	3,28
IV	3-Бром-5,6-циклогексанопирон-2	131—132	56	47,12 47,32	3,93 4,20	$C_9H_9O_2Br$	47,19	3,96

двух часов; при этом наблюдалось выделение углекислого газа. Выпавшие кристаллы аддукта очищали растворением в этилацетате с последующим осаждением петролевым эфиром.

Температуры плавления, выходы и анализы полученных аддуктов V—VIII приведены в табл. 2.

Таблица 2

Двойные аддукты 3-бромпиронов-2 с малеиновым ангидридом

№№ формул	Формула	Т-ра пл., °C	Выход, %	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
				С	Н		С	Н
V		289—290	71	47,68 47,72	3,22 3,36	$C_{14}H_{11}O_6Br$	47,35	3,12
VI		305—306	82	48,68 48,80	3,67 3,69	$C_{15}H_{13}O_6Br$	48,78	3,56
VII		318—319	60	48,85 49,01	3,03 3,02	$C_{15}H_{11}O_6Br$	49,06	3,00
VIII		282—283 (из ацетонитрила)	51	50,26 50,37	3,55 3,62	$C_{16}H_{13}O_6Br$	50,40	3,44

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

H. Pechman, Ber., 17, 2396 (1884). ² F. Feist, Ber., 26, 757 (1893).
³ R. Wiley, C. Silva, J. Org. Chem., 21, 841 (1956). ⁴ R. Wiley, J. Esterle, J. Org. Chem., 22, 1257 (1957). ⁵ Н. П. Шушерина, М. Ю. Лурье, Р. Я. Левина, ДАН, 109, 117 (1956). ⁶ Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, З. С. Сиденко, М. Ю. Лурье, ЖОХ, 29, 403 (1959).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. БАБЕРКИН

**ДЕЙСТВИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ Co^{60} НА КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ
АЗОТНОКИСЛЫХ СОЛЕЙ**

(Представлено академиком С. С. Медведевым 4 II 1959)

Твердые нитраты под действием излучения разрушаются с образованием нитрита и газообразного кислорода. Скорость разложения, определяющая величину выхода нитрита и кислорода, является характерной для каждого вида соли и зависит от ее физико-химических свойств. Среди большого числа работ по действию радиации на твердые нитраты почти совсем нет работ о радиационно-химической устойчивости кристаллогидратов азотнокислых солей. В работах ^(1,2) лишь отмечается, что кристаллогидрат лантана разлагается с большей скоростью, чем безводная соль. В предыдущей работе ⁽³⁾ нами было показано влияние агрегатного состояния облучаемого объекта на величину выхода нитрита при γ -облучении нитрата кальция.

В настоящей работе изучалось влияние мощности дозы на радиационно-химические выходы продуктов превращения кристаллогидратов азотнокислых солей с двухвалентными катионами. В качестве объектов исследования были выбраны нитраты кальция, кадмия, цинка и магния. Облучению подвергались соли марки х. ч. и ч. д. а. в стеклянных ампулах, запаянных на воздухе. Температура облучения во всех случаях была порядка 22° за исключением облучения в центре источника К-18000, где она снижалась до 8÷10°. В качестве источника γ излучения применялся Co^{60} с мощностями дозы от $0,2 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек до $4,1 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек. Нитрит определялся колориметрически ⁽⁴⁾. На рисунках 1 и 2 приведены зависимости количества образовавшегося нитрита от дозы облучения, полученные при различных мощностях дозы для кристаллогидратов кальция и магния.

Из рисунков ясно, что начальный выход нитрита не зависит от мощности дозы. С увеличением интегральной дозы облучения наблюдается хорошо выраженная зависимость выхода нитрата от мощности дозы, характерная для каждой соли.

Количественные значения начальных выходов нитрита при дозе $7 \cdot 10^{19}$ эв/г для различных мощностей дозы приведены в табл. 1. Все рассмат-

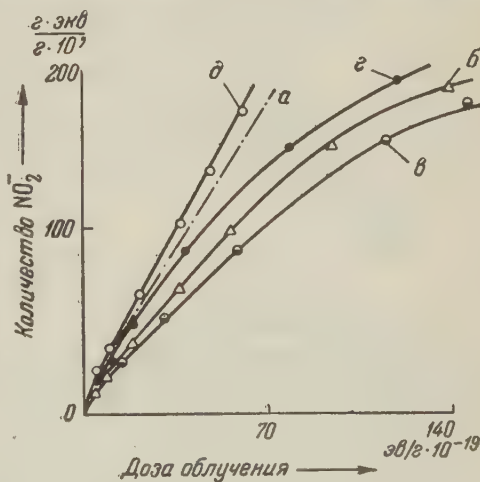


Рис. 1. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Зависимость количества нитрата, превращенного в нитрит, от дозы облучения при различных мощностях дозы. а — $0,2 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек, б — $0,8 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек, в — $1,24 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек, г — $1,7 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек, д — $4,1 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек.

Выход нитрита в молекулах на 100 эв при дозе $7 \cdot 10^{19}$ эв/г

Соль	Мощность дозы в эв/мл·сек					
	$0,2 \cdot 10^{16}$	$0,48 \cdot 10^{16}$	$0,8 \cdot 10^{16}$	$1,24 \cdot 10^{16}$	$1,7 \cdot 10^{16}$	$4,1 \cdot 10^{16}$
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,10	0,90	0,51	0,60	1,10	1,10
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,93	—	0,67	0,86	0,86	0,95
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,64	—	0,50	0,40	0,60	0,64
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,80	—	0,65	0,57	0,80	0,84

риваемые кристаллогидраты можно разделить на две группы по характеру изменения выхода нитрита с изменением мощности дозы. К первой группе относятся нитраты кальция и кадмия, имеющие в своем составе по четыре молекулы воды. Во вторую группу входят нитраты цинка и магния. Для первой группы характерным является наличие минимума для $G_{\text{NO}_2^-}$ при мощности дозы $0,8 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек. Поведение солей этой группы при различных мощностях дозы различно.

Если для нитрата кальция зависимость выхода нитрита от дозы облучения имеет линейный характер во всем интервале мощностей дозы, то для нитрата кадмия, при некоторых мощностях дозы, наблюдается явно выраженное преобладание обратной реакции над прямой.

Минимум $G_{\text{NO}_2^-}$ для солей второй группы наблюдается при мощности дозы $1,24 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек. Для нитрата цинка преобладание обратной реакции над прямой характерно лишь в начальных участках кривых. При переходе к дозе выше $35 \cdot 10^{19}$ эв/г скорости обратной и прямой реакций выравниваются. Ход кривых для нитрата магния показывает преобладание обратной реакции над реакцией разложения иона нитрата (в определенном интервале мощностей дозы).

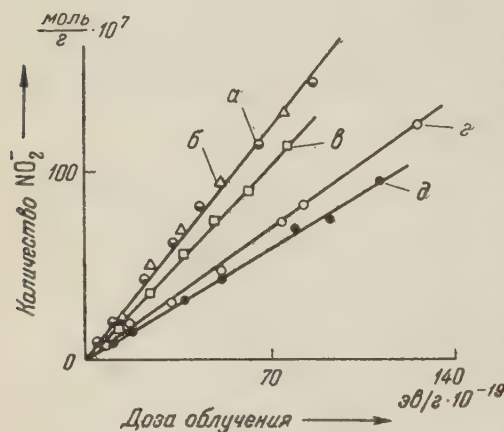
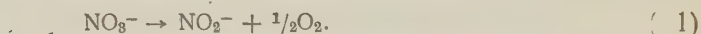


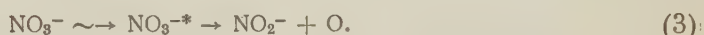
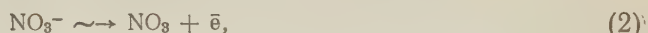
Рис. 2. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Зависимость количества нитрата, превращенного в нитрит от дозы облучения при различных мощностях дозы. а — $4,1 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек, б — $1,7 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек, в — $0,48 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек, г — $1,24 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек, д — $0,8 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек

Молекулы воды, входящие в состав кристаллогидратов, по химической функции и по своему положению в соли неравноценны. Согласно данным по термическому разложению нитратов (^{5,6}) нитрат кальция теряет сразу всю кристаллизационную воду при обезвоживании. Нитрат кадмия при обезвоживании легко отщепляет лишь две молекулы воды и значительно труднее — две другие. Весьма трудно идет обезвоживание кристаллогидратов цинка и магния. В настоящее время не представляется возможным оценить роль воды в процессах превращения кристаллогидратов под действием излучения, однако введение молекул воды в кристаллическую решетку должно как-то отразиться на величине свободного объема элементарной ячейки, энергии кристаллической решетки и других факторах, определяющих скорость разложения соли. Действительно, из сравнения выхода нитрита в безводных солях и кристаллогидратах видно, что последние более чувствительны к действию γ -излучения, чем безводные соли. Отсутствие данных о структуре кристаллогидратов и числе молекул в элементарной ячейке не позволило нам провести сравнения между изменением выхода нитрита

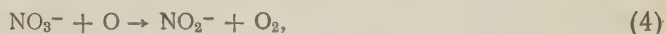
изменением свободного объема элементарной ячейки или других величин установить порядок чувствительности кристаллогидратов к действию излучения. Однако подобный безводным солям порядок чувствительности (7), по-видимому, сохраняется и для кристаллогидратов, что видно из табл. 1. Как отмечалось, выход нитрита, при изменении мощности дозы от $0,2 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек до $4,1 \cdot 10^{16}$ эв/мл·сек проходит через минимум. Половое изменение минимума является характерным для солей, содержащих в своем составе четыре или шесть молекул воды. Появление минимума, по нашему мнению, можно объяснить следующим образом. В результате облучения твердых нитратов происходит их превращение в нитрит по реакции.



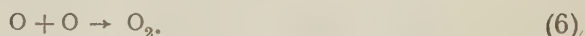
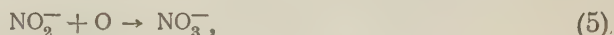
Предполагается, что энергия ионизирующей частицы примерно в равной пропорции расходуется на ионизацию и возбуждение ионов NO_3^-



В том случае, если конечный продукт (нитрит) образуется в результате нейтрализации (или рекомбинации) радикалов (реакция 2), выход не будет зависеть от плотности ионизации. Если же ион NO_2^- образуется еще каким-либо независимым путем, например, по реакции между промежуточными продуктами и исходным веществом



то выход нитрита будет зависеть от плотности ионизации. Реакция (4) будет конкурировать с реакциями рекомбинации промежуточных продуктов



Соотношение скоростей реакции (4) и (5, 6) будет зависеть от плотности ионизации, а плотность ионизации для данной ионизирующей частицы с определенной энергией зависит от плотности вещества и мощности дозы. По-видимому, переход выхода нитрита через минимум характеризует собой возникновение в кристалле большого числа близко расположенных нарушений или отдельных элементов новой кристаллической решетки, что приводит к снижению эффективности обратной реакции (5) по сравнению с реакциями (4) и (6).

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
31 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Doigan, T. W. Davis, J. Phys. Chem., 56, 764 (1952). ² C. J. Hochanadel, T. W. Davis, J. Chem. Phys., 27, 333 (1957). ³ А. С. Баберкин, М. А. Проскурнин, ДАН, 121, № 3, 492 (1958). ⁴ Б. В. Михальчук, Р. Е. Ошерович, Зав. лаб., 9, 836 (1940). ⁵ С. Д. Шаргородский, О. И. Шор, Укр. хим. журн., 16, № 4, 426 (1950). ⁶ С. Д. Шаргородский, О. И. Шор, Укр. хим. журн., 20, № 4 (1954). ⁷ А. С. Баберкин, Пробл. физ. наук, № 3 (1959).

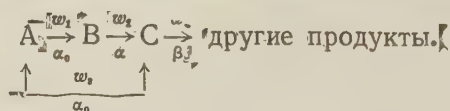
И. В. БЕРЕЗИН и Н. Ф. КАЗАНСКАЯ

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ ЦИКЛОГЕКСАНА В СТАЛЬНОМ СОСУДЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 29 I 1959)

Многочисленные экспериментальные данные по окислению углеводородов в жидкой фазе указывают, что основная масса продуктов окисления образуется за счет распада соответствующих гидроперекисей. Это положение было подтверждено для случая окисления циклогексана в стеклянном сосуде (1). Некоторые кинетические закономерности (запаздывание максимума на кинетической кривой накопления гидроперекиси циклогексанола по отношению к максимумам скоростей образования циклогексанона и циклогексананола привели к предположению, что циклогексанон и циклогексанол при окислении циклогексана в стальном сосуде образуются, минуя стадию распада гидроперекиси (2). Решить этот вопрос можно с помощью кинетического метода меченых атомов, который был использован в настоящей работе.

Возможная схема окисления циклогексана в жидкой фазе такова:



Здесь А — циклогексан, В — гидроперекись циклогексанола, С — циклогексанол или циклогексанон; α_0 , α , β — удельные молярные радиоактивности этих соединений соответственно. Нас интересует скорость образования С, т. е. w_3 .

В связи с трудностями синтеза радиоактивной гидроперекиси циклогексанола был применен следующий прием. Если в определенный момент времени t_0 , когда в системе накопится достаточное количество промежуточных веществ, добавить в реакционную смесь небольшое количество исходного вещества А, содержащего в молекуле радиоактивный изотоп углерода, то с этого момента вещества, образующиеся непосредственно из А, будут появляться только в радиоактивном виде. Их удельная молярная радиоактивность будет равна удельной молярной радиоактивности исходного А после введения добавки. В результате расходования имевшихся ко времени t соединений В и С их удельные молярные радиоактивности α и β начнут расти. Зная α_0 и скорость возрастания α и β со временем, можно определить w_3 (3).

Общая радиоактивность С равна

$$I = [C] \beta; \quad (1)$$

с другой стороны, скорость изменения I во времени может быть представлена выражением

$$\frac{dI}{dt} = w_3 \alpha_0 + w_2 \alpha - w_4 \beta. \quad (2)$$

Продифференцировав уравнение (1) и подставив в уравнение (2) значение для w_4 из уравнения $w_2 + w_3 = w_4 + d[C]/dt$, получим, совмещая (1) и (2):

$$w_3 = \frac{[C]}{\alpha_0 - \beta} \frac{d\beta}{dt} - \frac{\alpha - \beta}{\alpha_0 - \beta} w_2. \quad (3)$$

Для нулевого момента времени второй член уравнения (3) равен нулю, и $w_3 = \frac{[C]}{\alpha_0} \frac{d\beta}{dt}$. Если $\frac{d\beta}{dt} = 0$, то и $w_3 = 0$; если $\frac{d\beta}{dt}$ отлично от нуля, должен существовать путь образования С непосредственно из А.

Величина w_2 — скорость образования С из В — может быть найдена из следующего уравнения, предложенного М. Б. Нейманом (3):

$$w_1 = \frac{[B]}{\alpha_0 - \alpha} \frac{d\alpha}{dt}. \quad (4)$$

Если на определенном отрезке времени можно считать концентрацию В приблизительно постоянной, то $w_1 = w_2$. Предполагая, что В претерпевает мономолекулярный распад, проинтегрировав, получим

$$\alpha = \alpha_0 (1 - e^{-kt}). \quad (5)$$

Здесь t — время, отсчитываемое после введения радиоактивного А, и k — константа скорости распада В.

Опыты по окислению циклогексана проводились в стальном сосуде при температуре $140 \pm 0,5^\circ$ и давлении воздуха $10 \pm 0,1$ атм. Скорость продувания воздуха равнялась 80 ± 5 мл/мин.

По ходу окисления отбирались пробы. Меченый C^{14} циклогексан был получен из радиоактивного циклогексана (4) восстановлением его по методике Хуанг-Менлона (5). Циклогексан, использованный для окисления, был тщательно очищен (т. кип. $80 \pm 0,5^\circ$, $n_D^{20} 1,4264$). Для улучшения воспроизводимости опытов мы производили смешение ряда порций окисленного до определенной глубины циклогексана (4 часа после начала реакции, когда концентрация гидроперекиси остается в течение 1,5 часа приблизительно постоянной). В окисленный циклогексан добавляли около 3—5% радиоактивного циклогексана и ис-

пользовали для опытов полученную смесь. Для каждого опыта брали по 25 мл смеси. Количественный анализ производился на гидроперекиси (6), циклогексанол и циклогексанон (7). Для определения удельной радиоактивности циклогексанол выделяли в виде 3,5-динитробензоата, циклогексанон в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Очищенные перекристаллизацией производные сжигали, CO_2 вымораживали жидким кислородом и определяли его радиоактивность в счетчике внутреннего наполнения. Гидроперекись циклогексана выделяли путем перевода ее в натриевую соль (8). Очищенную гидроперекись разлагали нагреванием с 3% раствором H_2SO_4 в уксусной кислоте (9) до циклогексанона, радиоактивность которого определяли как указано выше. Специальными опытами (путем добавки к нерадиоактивной окисленной пробе радиоактивного циклогексана) было показано, что полученный при распаде перекиси кетон не содержит загрязнений кетоном, образовавшимся при окислении. При вычислении удельной молярной активности вводилась поправка на количество атомов углерода в сжигаемом производном.

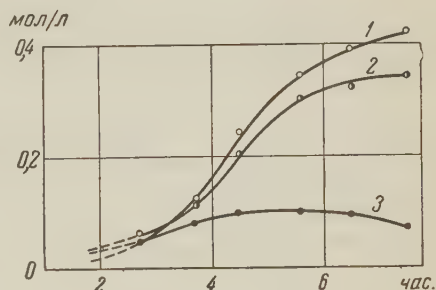


Рис. 1. Типичные кинетические кривые продуктов окисления циклогексана в стальном сосуде при 140° . 1 — циклогексанон, 2 — циклогексанол, 3 — гидроперекись циклогексана

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые окисления циклогексана в стальном сосуде, на рис. 2 — кривые возрастания удельных молярных активностей гидроперекиси циклогексила, циклогексанола и циклогексанона. Из рис. 2 видно, что для циклогексанона $(d\beta/dt)_{t=0} = 0$. Это озна-

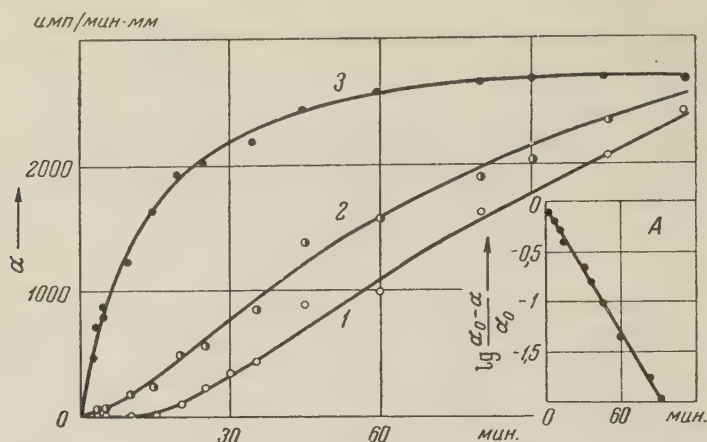


Рис. 2. Изменение удельной молярной активности во времени. 1 — циклогексанон, 2 — циклогексанол, 3 — гидроперекись циклогексила

чает, что $\omega_3 = 0$, и, следовательно, для кетона нет прямого пути образования из циклогексана. Для циклогексанола $(d\beta/dt)_{t=0} \neq 0$, и для него существует путь образования непосредственно из циклогексана.

Таблица 1

Время после вброса, мин.	$\frac{d\beta}{dt}$ имп/мин ² ·ммоль	$\omega_3 \cdot 10^3$, моль/л·мин	$\omega_2 \cdot 10^3$, моль/л·мин	Общ. скорость образования спирта, $(\omega_3 + \omega_2) \cdot 10^3$	% спирта, образовавшегося помимо гидроперекиси
0	15,2	0,83	2,65	3,48	~24
20	32	0,83	2,65	3,48	~24
30	31,5	1,26	2,83	4,09	~31
45	28	1,72	2,94	4,60	~37
60	21,6	2,14	2,94	5,08	~42

Для оценки величины ω_3 нужно знать ω_2 , т. е. скорость распада гидроперекиси с образованием циклогексанола. Как известно, гидроперекись циклогексила при распаде образует примерно равные количества циклогексанона и циклогексанола (1). Константу скорости распада гидроперекиси циклогексила по обоим направлениям можно найти, пользуясь уравнением (5). На рис. 2 А представлена полулогарифмическая анаморфоза этого выражения. Определенная из наклона полученной прямой константа оказалась равной $4,9 \pm 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. В момент времени, равный нулю, $\omega_3 = \frac{d\beta}{dt} \frac{[C]}{\alpha^0} = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{мин}$. По уравнению (3) можно рассчитать ω_2 для любого момента времени, например, 20 мин., считая, что ω_3 за это время сильно не изменится. Находим $\omega_2 = 2,65 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{мин}$, что в этой точке составляет 58% общей скорости распада гидроперекиси циклогексила. Примем в дальнейшем, что при распаде гидроперекиси образуется 60% циклогексанола.

В табл. 1 приведены данные по величинам скоростей образования спирта для различных моментов времени. Учитывая ошибки подсчета, мож-

считать, что около 30% циклогексанола образуется, минуя гидроперекись циклогексила. Таким образом, при окислении в стальном сосуде основная масса продуктов реакции образуется также путем распада гидроперекиси циклогексила.

Циклогексанол, помимо гидроперекиси циклогексила, может образовываться в реакции только из радикала $\text{ROO}\cdot$. Первый возможный путь — это реакция квадратичного обрыва. Однако, во-первых, реакция квадратичного обрыва этих радикалов приводит, как было показано Расселом (¹⁰), к образованию равных количеств кетона и спирта (у нас не из гидроперекиси образуется только спирт), и, во-вторых, если, исходя из этого предположения, оценить длину цепи при окислении циклогексана, то она окажется меньше наблюдаемой на опыте. По-видимому, перекисный радикал, кроме реакции



может вступать в реакции следующего типа:



приводящие к образованию только циклогексанола.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. В. Березин, Б. Г. Дзантиев и др., ЖФХ, **31**, 554 (1957).
- ² И. В. Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Сборн. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 273.
- ³ М. Б. Нейман, ЖФХ, **28**, 1235 (1954). ⁴ И. В. Березин, Л. С. Вартанян, Н. Ф. Казанская, Вестн. Московск. унив., сер. хим. наук, № 2, 61 (1956).
- ⁵ Huang-Minlon, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2487 (1946). ⁶ R. Weller, Oil and Soap, **9**, 89 (1932). ⁷ И. В. Березин, Н. Ф. Казанская, Г. Б. Мелузова, ЖФХ, **32**, 1218 (1958). ⁸ A. Farkas, E. Passaglia, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3333 (1950). ⁹ E. J. du Pont de Nemours and Co, Brit. Pat. 716820, oct. 13, 1954; Chem. Abstr., **49**, 14027g. ¹⁰ J. Russell, Chem. Ind., **49**, 1483 (1956).

Я. П. ГОХШТЕЙН

ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ, ОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ КАТОДНОЙ И АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин 28 I 1959)

Вывод зависимости, связывающей ток обратимого процесса с потенциалом электрода, на котором этот процесс протекает, заключается в решении краевой задачи для системы двух параболических уравнений

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2}, \quad c_1(x, 0) = \phi_1(x), \quad c_2(x, 0) = \phi_2(x); \quad (1)$$

$$\frac{c_1(0, t)}{c_2(0, t)} = \frac{f_2}{f_1} \exp \left[-\frac{nF}{RT} (E_0 - E(t)) \right] \equiv \omega(t); \quad (2)$$

$$D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x}(0, t) + D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x}(0, t) = 0; \quad (3)$$

f_1 и f_2 — коэффициенты активности; c_1 и c_2 — концентрации исходного вещества и продукта электрохимической реакции на расстоянии x от поверхности электрода в момент времени t ; $\phi_1(x)$ и $\phi_2(x)$ — начальные распределения веществ соответственно в растворе и в амальгаме; E_0 — нормальный потенциал системы; $E(t) = \frac{RT}{nF} \rho(t) + \bar{E}$ — закон изменения потенциала электрода со временем; $\bar{E} = E(0)$. Целью решения этой задачи в осциллографической полярографии является определение не концентраций $c_1(x, t)$ и $c_2(x, t)$, а электрохимического тока, пересчитанного $\frac{\partial c_1}{\partial x}(0, t)$. Разумеется, если найдено последнее, то концентрации могут быть легко подсчитаны.

Задача (1)–(3) была решена для ряда случаев Шевчиком⁽¹⁾ и Рендлсом⁽²⁾. Аналитический метод решения который избрал Шевчик, заключается в следующем. Вначале полагается $\phi_1(x) \equiv c = \text{const}$ и $\phi_2(x) \equiv 0$. Затем методом преобразования Лапласа определяются $c_1(x, t)$, $c_2(x, t)$ и $\frac{\partial c_1}{\partial x}(0, t)$.

Ниже описывается прямой метод определения $\frac{\partial c_1}{\partial x}(0, t)$. Метод прост и в том случае, если не налагать специальных ограничений на функции $\phi_1(x)$, $\phi_2(x)$, $E(t)$, и тогда он приводит к общим результатам.

Допустим, что задача решена, т. е. известен градиент концентрации у поверхности как функция времени $\varphi_i(t)$. Тогда задачу (1) можно разбить на две независимые краевые задачи:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}, \quad c_i(x, 0) = \phi_i(x), \quad \frac{\partial c_i}{\partial x}(0, t) = \varphi_i(t) \quad (i = 1, 2),$$

каждая из которых известна как краевая задача второго типа и приводит к решению

$$\epsilon_i(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_i t}} \int_0^\infty \psi_i(\zeta) \left\{ \exp \left[-\frac{(x-\zeta)^2}{4D_i t} \right] + \exp \left[-\frac{(x+\zeta)^2}{4D_i t} \right] \right\} d\zeta - \\ - \sqrt{\frac{D_i}{\pi}} \int_0^t \frac{\varphi(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} \exp \left[-\frac{x^2}{4D_i(t-\tau)} \right] d\tau. \quad (4)$$

Чтобы учесть соотношение (2), заданное на границе электрод — раствор, совершим в (4) переход к пределу при $x \rightarrow 0$; он допустим под знаком обоих интегралов:

$$c_i(0, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D_i t}} \int_0^\infty \psi_i(\zeta) \exp \left[-\frac{\zeta^2}{4D_i t} \right] d\zeta - \sqrt{\frac{D_i}{\pi}} \int_0^t \frac{\varphi_i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau. \quad (5)$$

Заменяя в (3) $\frac{\partial c_i}{\partial x}(0, t) = \varphi_i(t)$, умножая на $\frac{1}{\sqrt{t-\tau}}$ и интегрируя, получим

$$D_1 \int_0^t \frac{\varphi_1(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau + D_2 \int_0^t \frac{\varphi_2(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = 0. \quad (6)$$

Подстановка $c_1(0, t)$ и $c_2(0, t)$ из (5) в (2) и учет (6) приводят к уравнению относительно $\varphi_1(t)$

$$\int_0^t \frac{\varphi_1(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = f(t), \quad (7)$$

где правая часть уравнения (7) обозначена через $f(t)$

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{D_1 t} [1 + \omega(t) \sqrt{D_1/D_2}]} \int_0^\infty \left\{ \frac{\psi_1(\zeta)}{\sqrt{D_1}} \exp \left[-\frac{\zeta^2}{4D_1 t} \right] - \right. \\ \left. - \omega(t) \frac{\psi_2(\zeta)}{\sqrt{D_2}} \exp \left[-\frac{\zeta^2}{4D_2 t} \right] \right\} d\zeta. \quad (8)$$

Полученное уравнение, содержащее искомую функцию $\varphi_1(t)$ под знаком интеграла, известно как уравнение Абеля. Его решение

$$\frac{\partial c_1}{\partial x}(0, t) = \varphi_1(t) = \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{f(+0)}{\sqrt{t}} + \int_0^t \frac{f'(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \right\} \quad (9)$$

включает вывод общего уравнения для обратимых процессов. Ток получается умножением (9) на число электронов реакции n , площадь электрода S , число Фарадея F и коэффициент диффузии D_1 :

$$i(t) = \frac{SnFD_1}{\pi} \left\{ \frac{f(+0)}{\sqrt{t}} + \int_0^t \frac{f'(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \right\}. \quad (10)$$

Подтвердим общность этого уравнения примерами. Обычно $\psi_1(x) \equiv c$ и $\psi_2(x) \equiv 0$. Тогда

$$f(t) = \frac{c\sqrt{\pi}}{\sqrt{D_1} [1 + \omega(t) \sqrt{D_1/D_2}]} \quad (11)$$

Если $\omega(t) = \frac{f_2}{f_1} \exp \left[\frac{nF}{RT} (E(t) - E_0) \right] = be^{p(t)}$, то с учетом $e^{-z} + me^z = 2\sqrt{m} \operatorname{ch}(z + \frac{1}{2} \ln m)$ будет

$$f'(t) = -c \sqrt{\frac{\pi}{D_1}} \frac{p'(t)}{4 \operatorname{ch}^2 \frac{1}{2} [p(t) + \ln(b \sqrt{D_1/D_2})]}. \quad (12)$$

Постоянный потенциал. $\omega(t) = b = \text{const}$;

$$f(t) = \frac{c \sqrt{\pi}}{\sqrt{D_1}(1 + b \sqrt{D_1/D_2})} = f(0); \quad f'(\tau) = 0; \quad (13)$$

$$i(t) = SnF \sqrt{D_1} c \frac{1}{\sqrt{\pi t} (1 + b \sqrt{D_1/D_2})},$$

что совпадает с известным в полярографии уравнением (3).

Линейно изменяющийся потенциал. Катодная поляризация. $\omega(t) = be^{-at}$; $a = v n F / RT$; $v \geq 0$ — скорость изменения потенциала (в/сек);

$$f(t) = \frac{c \sqrt{\pi}}{\sqrt{D_1}(1 + b \sqrt{D_1/D_2} e^{-at})}, \quad f'(t) = c \sqrt{\frac{\pi}{D_1}} \frac{a}{4 \operatorname{ch}^2 \frac{1}{2} [at - \ln(b \sqrt{D_1/D_2})]}.$$

Подставляя в (10), приходим к уравнению тока для рассматриваемого случая:

$$i(t) = SnF \sqrt{D_1} c \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{t} (1 + b \sqrt{D_1/D_2})} + \frac{a}{4} \int_0^t \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau} \operatorname{ch}^2 \frac{1}{2} a(\tau - t_{1/2})} \right\}, \quad (14)$$

где время $t_{1/2} = \frac{\bar{E} - E_0}{v} + \frac{1}{a} \ln \frac{f_2}{f_1} \sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$ соответствует потенциалу полуволны. Для сравнения приводится уравнение Шевичка, выведенное им для этого же случая:

$$i(t) = SnF \sqrt{D_1} c \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[1 + \frac{1}{b} \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} \right] \frac{a}{4} \int_0^t \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau} \operatorname{ch}^2 \frac{1}{2} a(\tau - t_{1/2})}.$$

При больших b и a (начальный потенциал сильно положителен относительно равновесного потенциала, скорость изменения потенциала высокая) уравнение (14) практически совпадает с уравнением Шевичка. Если хотя бы одно из этих условий не выполняется, то расхождение между обоими уравнениями велико, при этом (14) оказывается более точным. Это видно, если, например, попытаться в обоих уравнениях перейти к случаю постоянного потенциала, в них нужно положить скорость изменения потенциала равной нулю ($a = 0$). Тогда уравнение (14) приводит к (13). По уравнению Шевичка $i(t) \equiv 0$.

Разница между уравнениями ощутима не только в пределе ($a = 0$), но и при малых a . Аналогичные расхождения имеют место и при достаточно отрицательном начальном потенциале, даже если a велико, так как при этом в уравнении (14) возрастает роль первого члена.

Несмотря на существенные расхождения, уравнение Шевичка и уравнение (14) — оба правильны, различны лишь области их применения. Область применения уравнения (14) шире, так как при его выводе были сделаны более общие предположения относительно интервала времени.

Линейно изменяющийся потенциал. Анодная поляризация. Потенциал меняется по закону (4)

$$E(t) = \begin{cases} \bar{E} & (0 < t \leq t_0), \\ \bar{E} + v(t - t_0) & (t_0 < t < \infty); \end{cases}$$

$$\omega(t) = \exp \left[-\frac{nF}{RT} (E_0 - E(t)) \right] = \begin{cases} b & (0 < t \leq t_0), \\ be^{a(t-t_0)} & (t_0 < t < \infty). \end{cases}$$

Это один из тех случаев, когда начальный потенциал сильно отрицателен и b мало. Соответственно из (11)

$$f(t) = \begin{cases} \frac{c \sqrt{V\pi}}{\sqrt{D_1(1+b\sqrt{D_1/D_2})}} & (0 < t \leq t_0), \\ \frac{c \sqrt{V\pi}}{\sqrt{D_1(1+be^{a(t-t_0)}\sqrt{D_1/D_2})}} & (t_0 < t < \infty). \end{cases}$$

Когда общее уравнение (10) дает для $t > t_0$

$$i(t) = SnF \sqrt{D_1} c \frac{1}{\sqrt{V\pi}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{t(1+b\sqrt{D_1/D_2})}} - \frac{a}{4} \int_{t_0}^t \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau} \operatorname{ch}^{1/2} a(\tau-t_{1/2})} \right\}. \quad (15)$$

Первый член в фигурных скобках значителен, так как $\bar{E} < E_0 < 0$ и $b < 1$. В частности, при $t_0 = 0$

$$i(t) = SnF \sqrt{D_1} c \frac{1}{\sqrt{V\pi}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{t(1+b\sqrt{D_1/D_2})}} - \frac{a}{4} \int_0^t \frac{d\tau}{\sqrt{t-\tau} \operatorname{ch}^{1/2} a(\tau-t_{1/2})} \right\},$$

что совпадает с (14), ибо последнее выведено для любых значений a , положительных и отрицательных.

Потенциал, изменяющийся периодически. Пилообразное напряжение и напряжение, меняющееся по закону равнобедренного треугольника, легко могут быть представлены тригонометрическими рядами в таком виде подставлены в (11). Промежуточные случаи могут быть исследованы аналогично ⁽⁵⁾.

В общем уравнении (10) и во всех его приложениях встречается интеграл $\int_0^t \frac{f'(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau$, который не всегда может быть взят. Поэтому в практических расчетах этот интеграл приходится вычислять приближенными методами. Однако в таком виде, как он входит в (10), его вычислять целесообразно, так как при $\tau \rightarrow t$ $\frac{1}{\sqrt{t-\tau}} \rightarrow \infty$, в то время как $f'(\tau)$ ограничена. После интегрирования по частям

$$\int_0^t \frac{f'(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = 2 \left[f'(0) \sqrt{t} + \int_0^t \sqrt{t-\tau} df'(\tau) \right]$$

получаем форму, более удобную для представления в виде суммы. Чтобы не разбивать промежутки $(0, t)$ при каждом t заново, разделим на N равных частей весь интервал изменения t . $(0, \theta)$, где θ — время, соответствующее концу наблюдения. Тогда, принимая за единицу времени θ/N , получим для момента времени $t = k$

$$\int_0^k \frac{f'(\tau)}{\sqrt{k-\tau}} d\tau = 2 \left\{ f'(1) \sqrt{k} + \sum_{i=1}^{k-1} \sqrt{k-i} [f'(i+1) - f'(i)] \right\}. \quad (16)$$

Заметим, что так как $\omega(t)$ имеет смысл и для необратимых процессов, и для них зависимость тока от времени может быть записана в виде (10).

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
27 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Sevcik, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., **13**, 349 (1948). ² I. E. B. Ranes, Trans. Farad. Soc., **44**, 322 (1948). ³ П. Делаксей, Новые приборы и методы электрохимии, ИЛ, 1957. ⁴ Я. П. Гохштейн, С. В. Кузьмин, А. Ф. Волков, В. А. Янчевский, Бюлл. фил. Всесоюз. инст. научн. и технич. информации, № 39, № П-58-172/15 (1958). ⁵ Я. П. Гохштейн, ЖФХ, **32**, 1481 (1958).

Н. В. ДЕКАРТОВА и В. Н. РОЖАНСКИЙ
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЙ СРЕДЫ
НА ПРОЦЕССЫ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ
МЕТОДОМ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 23 II 1959)

Получивший в последние годы широкое распространение метод измерения затухания свободных крутильных колебаний в ряде случаев позволяя глубоко проникнуть в механизм процессов, связанных с перемещением атомов в объеме твердого тела. Однако для изучения механизма влияния среды на механические свойства металлов этот метод еще не применялся.

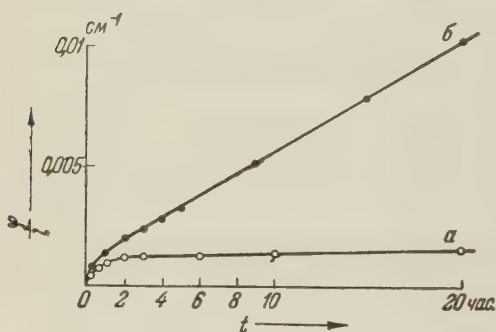


Рис. 1. Кривые ползучести монокристалла цинка ($d = 1,0$ мм, $l = 20$ мм) при постоянном закручивающем моменте ($M = 3914$ дин·см): a — на воздухе, b — в 0,2% растворе олеиновой кислоты в вазелиновом масле

Измерения пластической вязкости при установившейся ползучести в зависимости от среды впервые были проведены В. Т. Лихтманом и В. С. Островским⁽¹⁾, которые обнаружили ее значительное уменьшение в органически-поверхностно-активных средах, особенно при напряжениях, близких к пределу текучести, при котором эффект облегчения деформации, открытый П. А. Ребиндером⁽²⁾, всегда проявляется наиболее ярко⁽³⁾.

В данной работе исследовалось влияние адсорбционно-активной среды как на процессы пластической деформации методом монотонного закручивания, так и на атомно-релаксационные процессы при из-

менении затухания свободных крутильных колебаний (с частотой 7 гц). Измерения проводились на моно- и поликристаллических проволоках цинка, кадмия, меди и свинца диаметром 0,8 мм. В качестве поверхностно-активной среды использовались 0,2% раствор олеиновой кислоты в вазелиновом масле и ртутные покрытия толщиной 0,5, 2 и 5 μ , наносимые погружением образцов в ртутные соли либо в чистую ртуть. Наиболее подробно исследовалось поведение амальгмированного моно- и поликристаллического цинка, так как в предыдущих исследованиях⁽⁵⁾ была установлена сильная поверхностная активность ртути по отношению к цинку.

При монотонном закручивании образцов, покрытых раствором олеиновой кислоты, так же как и в опытах В. И. Лихтмана и В. С. Островского, наблюдается уменьшение пластической вязкости (рис. 1). Пластифицирование по-видимому, в основном обуславливается понижением поверхностного натяжения на границе среда—металл, что уменьшает потенциальный барьер, препятствующий выходу дислокаций на поверхность.

Аналогичное явление должно наблюдаться и в присутствии такой сильной поверхностно-активной среды, как ртуть. Однако в этом случае дисфундирующие в объем образца атомы ртути, создающие дополнитель-

енициальные барьеры для движения дислокаций, могут вызвать эффект упрочнения и следовательно повлечь за собой увеличение пластической работы. Этот эффект особенно сильно будет сказываться при больших скоростях деформаций. Действительно, как показано на рис. 2, в зависимости от размера деформации ртутное покрытие, достаточно толстое, чтоб обеспечить ровную границу на внешней поверхности, может приводить как к пластизации, так и к упрочнению монокристаллов цинка. На металлах, для которых ртуть не является сильным поверхностно-активным веществом (свинец, кадмий, медь), а также на поликристаллах, где роль поверхностного барьера уменьшается и наиболее существенными являются дислокационные барьеры, дислокационные границы, наблюдался лишь эффект упрочнения.

Затухание свободных колебаний монокристаллов цинка при нанесении раствора олеиновой кислоты увеличивается очень незначительно. Метод статического закручивания, связанный с существенным влиянием преодоления дислокациями поверхностного барьера, оказывается несколько чувствительнее.

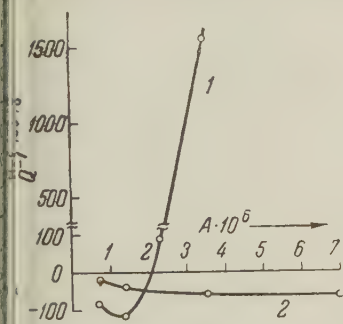


Рис. 3. Зависимость изменения внутреннего трения от амплитуды крутильных колебаний ($A = \varphi_0 \cdot \frac{r}{l}$); толщина ртутной пленки для кривой 1 равна 5μ , для кривой 2 — $0,5 \mu$

Понижается то же явление понижения внутреннего трения. При увеличении амплитуды затухание сначала немного падает, но при достижении некоторой граничной амплитуды очень резко возрастает (рис. 3). Этот эффект наблюдается только при нанесении достаточного количества ртути и увеличивается с уменьшением размера зерна.

На рис. 4 представлена зависимость затухания крутильных колебаний при больших амплитудах $\frac{\varphi_0}{l} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ от размера зерна для образцов, свободных от ртутной пленки (пунктирная линия), и для разных количеств ртути, покрывающей образец. Наблюдается линейное возрастание затухания в зависимости от поверхности зерен ρ , которая вычислялась по формуле:

$$\rho = \frac{V_{\text{обр}} \cdot \bar{S}_{\text{зерна}}}{V_{\text{зерна}}}$$

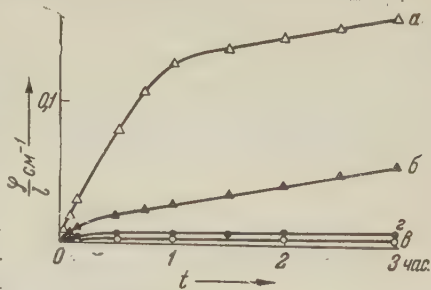


Рис. 2. Кривые ползучести монокристалла цинка ($d = 0,8 \text{ мм}$, $l = 20 \text{ мм}$) при постоянном закручивающем моменте: а — неамальгамированный образец, $M = 3190 \text{ дин} \cdot \text{см}$, б — амальгамированный образец, $M = 3190 \text{ дин} \cdot \text{см}$, в — неамальгамированный образец, $M = 1280 \text{ дин} \cdot \text{см}$, г — амальгамированный образец, $M = 1280 \text{ дин} \cdot \text{см}$; $t = 100^\circ$

Однако для ртутных покрытий, особенно на поликристаллах, обнаруживаются очень большие эффекты во всем температурном интервале проведения эксперимента (от 20 до 250°). Амальгамированные монокристаллы цинка в исследованном интервале температур обнаруживают понижение внутреннего трения примерно вдвое. Эффект растет с увеличением амплитуды деформации и несколько падает при возрастании толщины ртутной пленки. По-видимому, это связано с обычным легированием, а уменьшение эффекта с возрастанием количества ртути обусловливается пластифицирующим действием адсорбции ртути на внешней поверхности.

Совершенно иначе ведут себя при нанесении ртутной пленки поликристаллические образцы. При малых амплитудах обнаруживается то же явление понижения внутреннего трения. При увеличении амплитуды затухание сначала немного падает, но при достижении некоторой граничной амплитуды очень резко возрастает (рис. 3). Этот эффект наблюдается только при нанесении достаточного количества ртути и увеличивается с уменьшением размера зерна.

На рис. 4 представлена зависимость затухания крутильных колебаний при больших амплитудах $\frac{\varphi_0}{l} = 8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ от размера зерна для образцов, свободных от ртутной пленки (пунктирная линия), и для разных количеств ртути, покрывающей образец. Наблюдается линейное возрастание затухания в зависимости от поверхности зерен ρ , которая вычислялась по формуле:

Затухание крутильных колебаний неамальгмированных образцов зависит от размера зерна и соответствует затуханию для монокристаллов. Это указывает на то, что границы зерен в отсутствие ртути не принимают участия в процессах неупругого деформирования. После амальгмирования неупругая деформация в основном локализуется на границах зерен, как ртуть адсорбируется на границах, понижая свободную энергию адсорбция влечет за собой возможность неупругой деформации по границам зерен. Последнее весьма важно для выяснения механизма потери пластичности металлов в поверхностно-активных металлических расплавах.

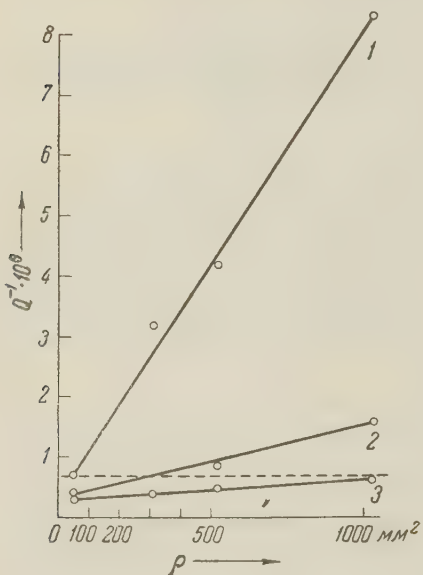


Рис. 4. Зависимость внутреннего трения $Q^{-1} = \frac{\delta}{\pi}$ (δ — логарифмический декремент) от величины внутренней поверхности образцов для разных количеств нанесенной ртути. Толщина ртутных пленок для кривых 1, 2 и 3 равна соответственно 5, 2 и 0,5 μ .

ным поверхностно-активным веществом (кадмий, свинец), независимо от количества ртути, покрывающей образец, наблюдается лишь уменьшение внутреннего трения, соответствующее упрочнению этих металлов в опытах по монотонному закручиванию.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. П. А. Ребиндеру, проф. В. И. Лихтману и Е. Д. Щукину за обсуждение результатов и ценные указания.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Лихтман, В. С. Островский, ДАН, 119, 484 (1958).
- ² В. С. Островский, В. И. Лихтман, Колл. журн., 20, 640 (1958).
- ³ П. А. Ребиндер, Доклад на 6 Съезде русских физиков, М., 1928. ⁴ В. Н. Рожанский, П. А. Ребиндер, ДАН, 91, 129 (1953). ⁵ В. Н. Рожанский, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, ДАН, 116, 769 (1957).
- ⁶ K. T. S., J. Appl. Phys., 20, 1226 (1949). ⁷ В. Н. Рожанский, Усп. физ. наук, 65, 387 (1958).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Н. ЗАХАРОВ и О. А. ЕСИН

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И КАТОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ
ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 20 II 1959)

Возможность образования двухвалентного хрома (Cr^{II}) в расплавленных шлаках, контактирующих с жидкой сталью, допускалась рядом авторов. Она была подтверждена нами ⁽⁴⁾ при определении растворимости хрома методом электродвижущих сил. В литературе не раз ^(5, 6) высказывалось мнение о сильном различии подвижностей двух- и трехвалентного (Cr^{III}) хрома. Так, Кирюшкин ⁽⁵⁾ пришел к выводу, что Cr^{III} повышает электропроводность (κ) расплавов $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, а Cr^{II} ее несколько снижает. К сожалению, применение графитовых тиглей, частично восстанавливающих окислы хрома, а также неточного метода амперметра и вольтметра не позволяет считать эти результаты надежными.

Используя тот же метод измерения электропроводности и определяя вязкость (η), Бухаров ⁽⁶⁾ обнаружил, что в сильно вязких шлаках ионы двухвалентного хрома увеличивают κ , а трехвалентного — повышают η . Однако подобные шлаки являются полупроводниками, электропроводность у них на порядок величины больше ⁽⁷⁾, чем найденное в ра-

створе. В связи с изложенным представляется интерес исследовать влияние Cr^{II} и Cr^{III} на электропроводность и предельные токи в расплавленных шлаках. Для измерения электропроводности хромистых шлаков нами применялись вольфрамовые или платиновые электроды и мост переменного тока ⁽⁸⁾. Измерения проводились в печи угольного электродугового сопротивления с магнетитовой изоляцией нагревателя. Шлаки, содержащие 40 — 50% CaO , 45 — 30% SiO_2 , 8% Al_2O_3 , 2% MgO и добавки окислов хрома, помещались в корундизовый тигель, где электропроводность измерялся в присутствии жидкого сплава с 10% Cr . Последний, частично восстанавливая Cr_2O_3 , обеспечивал присутствие Cr^{II} в расплавах.

Как видно из рис. 1, электропроводность шлака с 40% CaO и с долей 10% Cr_2O_3 заметно выше в присутствии Cr^{II} (кривая 2), чем в его отсутствие (кривая 1). С другой стороны, уменьшение суммарной концентрации окислов хрома в том же расплаве с 10% Cr_2O_3 (кривая 2) до 5% Cr_2O_3 (кривая 3) и до нуля (кривая 4) ведет к увеличению κ . Аналогичная картина наблюдается и для шлака с 45% CaO (кривые 5, 6 и 7 соответственно для 10; 5 и 0% Cr_2O_3).

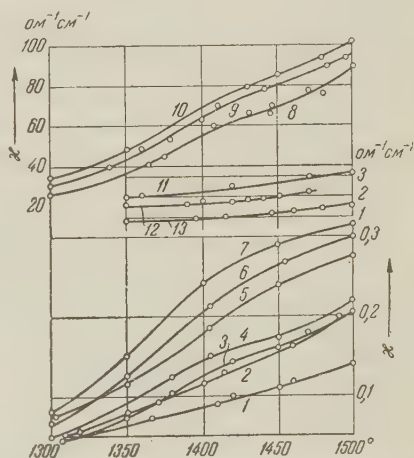


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности хромистых шлаков от их температуры и состава: кривые 4, 7, 8 и 11 для 0% Cr_2O_3 ; 3, 6, 9 и 12 для 5% Cr_2O_3 ; 1, 2, 5, 10 и 13 для 10% Cr_2O_3 .

Таким образом, удельная электропроводность расплавов $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ сильно снижается при растворении в них трехвалентного хрома и мало изменяется в присутствии небольших количеств Cr^{3+} . Так как ионный радиус у Cr^{3+} (0,63 Å) меньше, чем у Cr^{2+} (0,82 Å), энергия разрыхления у первого ниже, чем у второго, и следовало ожидать обратного влияния этих ионов на проводимость шлака. Наблюдаемая закономерность обусловлена, по-видимому, большей прочностью и гомеополарностью связи Cr^{III} с расплавом. Действительно, расчет ионной доли (x) по Паулингу⁽⁹⁾ дает $x = 0,82$ для Cr^{2+} и $x = 0,65$ для Cr^{3+} .

В связи с высокой электропроводностью железистых шлаков измерения в них проводились потенциометрическим методом⁽¹⁰⁾. Из четырех жестко закрепленных вольфрамовых (или платиновых) электродов два крайних

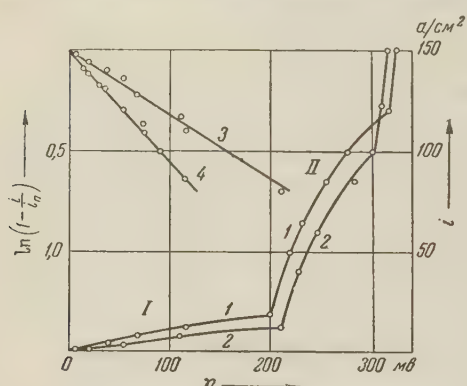


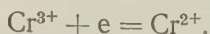
Рис. 2. Катодная поляризация на твердом вольфрамовом катоде при 1450°

служили токоподводами, а средний — приключался к потенциометру. Ячейка градуировалась по железистому расплаву ($N_{\text{FeO}} = 0,33$ и $N_{\text{SiO}_2} = 0,33$), электропроводность которого составляла $3,3 - 4 \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при температурах $1400 - 1450^\circ\text{C}$. Исследованные шлаки выплавлены в тиглях из армо-железа и содержали 91% ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$), 3% SiO_2 , 3% CaO , 3% MgO . Из рис. 1, значение x расчитано вместе с содержанием Cr_2O_3 (кривые 8, 9 и 10, отвечающие долям 0; 5 и 10% Cr_2O_3). Так как расплавленная FeO является полупроводником^(7, 11), то повышение электропроводности

в наших шлаках связано, по-видимому, с увеличением концентрации вакансий. Энергетические уровни процессов $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ не слишком отличаются друг от друга, и рост суммы ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, %) повышает вероятность электронных переходов.

Для выяснения влияния окислов хрома на ионную проводимость железистых шлаков были проведены измерения с расплавом 65% FeO и 35% SiO_2 , в котором число переноса иона Fe^{2+} близко к единице. Расположение кривых 11, 12 и 13, отвечающих добавкам 0; 5 и 10% Cr_2O_3 , указывает на падение электропроводности с ростом содержания окисла хрома. Как и в безжелезистых шлаках, это объясняется усилением прочности и гомеополарности связи трехвалентного хрома с расплавом.

Чтобы подтвердить сильное различие в подвижностях ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} независимым способом, изучалась катодная поляризация (η) в безжелезистых шлаках (с добавками 1% Cr_2O_3). Измерения проводились методом, описанным в работе⁽¹⁴⁾, с помощью коммутатора в ячейках расплавленной магнезии при 1450° . Анодом и электродом сравнения служили жидкие сплавы меди с 2% Cr . Для разделения актов перезарядки и осаждения хрома применялся твердый вольфрамовый катод. Результаты, полученные с расплавом, содержащим 49% CaO , 35% SiO_2 , 8% Al_2O_3 , 7% MgO и 1% Cr_2O_3 , представлены кривыми 1 и 2 на рис. 2. Участки этих кривых, по-видимому, отвечают процессу перезарядки:



В пользу этого говорит применимость к ним (см. кривую 3) простейшего уравнения концентрационной поляризации:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_n} \right)$$

при коэффициенте $n \cong 1$. Напротив, для вторых участков (прямая 4) $\cong 2$, и им соответствует катодное осаждение двухвалентного хрома:



Сравнивая предельные токи процессов (а) и (б), равные соответственно 20 и 125—130 ма/см², видим, что коэффициент диффузии ионов Cr^{2+} , примерно в 6 раз больше, чем у ионов Cr^{3+} . Аналогичные результаты были получены при изучении поляризации при перезарядке и осаждении ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в расплавленных шлаках^(15, 16). То же относится и к катодному осаждению Si^{4+} . Таким образом, многозарядные ионы, например Fe^{3+} , Cr^{3+} , Si^{4+} , обладающие более прочной и более гомеопольарной связью с шлаком, перемещаются в нем заметно медленнее других.

В том случае, когда катодом служил жидкий сплав меди с 2% Сг, поляризационная кривая в том же шлаке (рис. 3, 2) имеет лишь одну ветвь. Ее предельный ток (160 ма/см²) близок к сумме наблюдаемых на обеих ветвях (20 ма/см² + 130 ма/см² = 150 ма/см²) кривой рис. 2. При понижении основности шлака (кривые 1, 2 и 3 отвечают 55; 50; 45% СаО) предельный ток возрастает от 80 до 160 ма/см² и до 250 ма/см², по-видимому, вследствие уменьшения вязкости электролита. Все кривые рис. 3 подчиняются уравнению (б) при коэффициенте n , близком к трем (см. прямую 4). Очевидно, благодаря большой деполяризации при растворении хрома в меди процессы (а), (в) и (г)

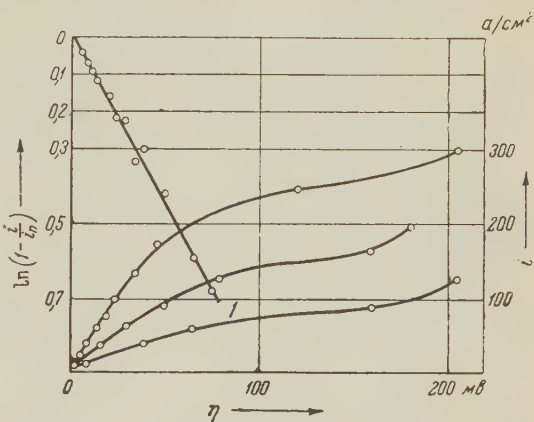
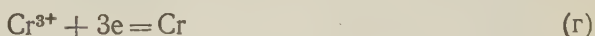


Рис. 3. Катодная поляризация на жидком медно-кадмиевом катоде с 2% Сг при 1450°



в этих условиях не удается разделить друг от друга.

Таким образом, измерения электропроводности и предельных токов подтверждают ранее высказанные предположения о заметно меньшей подвижности ионов трехвалентного хрома по сравнению с двухвалентным.

Институт металлургии Уральского филиала
Академии наук СССР

Поступило
19 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. C. Hilti, W. D. Torgeng, R. L. Folkman, J. of Metals, 7, № 2, 53 (1955). ² С. И. Хитрик, Научн. тр. Днепропетровск. инст., в. 28, 3 (1953).
- ³ П. В. Гельд, О. А. Есин, Процессы высокотемпературного восстановления, 1958. ⁴ О. А. Есин, И. Н. Захаров, Изв. вузов МВО СССР, Черная металлургия, 1, № 11 (1958). ⁵ Ю. П. Кирюшкин, Сборн. тр. Ждановск. металлургич. инст., в. 4, 88 (1957). ⁶ А. Н. Пастухов, Тр. III конф. по физ.-хим. основам производства стали, Изд. АН СССР, 1957, стр. 15. ⁷ Н. Иноуэ, I. W. Tomlinson, Chirman, Trans. Farad. Soc., 49, № 7, 796 (1953). ⁸ О. А. Есин, В. Л. Зяев, Журн. неорг. хим., 2, № 9, 1998 (1957). ⁹ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947. ¹⁰ D. I. G. Ives, S. Swagora, Trans. Farad. Soc., 49, № 7, 788 (1953).
- ¹¹ О. А. Есин, А. К. Кирьянов, Изв. АН СССР, ОТН, № 12, 28 (1955); № 8, 10 (1956). ¹² А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, Изд. АН СССР, 1957.
- ¹³ Е. Фервей, Полупроводниковые материалы, ИЛ, 201, 1954. ¹⁴ В. И. Мусьян, О. А. Есин, Журн. физ. хим., 32, в. 10, 2410 (1958). ¹⁵ О. А. Есин, А. А. Топорищев, Журн. физ. хим., 31, в. 2, 474 (1957). ¹⁶ О. А. Есин, В. А. Чечулин, Журн. физ. хим., 32, в. 2, 355 (1958).

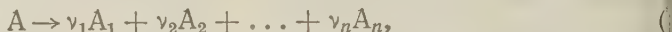
Г. М. ПАНЧЕНКОВ и В. Я. БАРАНОВ

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 19 II 1959)

Для нахождения уравнения кинетики реакции термического крекинга можно исходить или из знания конкретного механизма этой реакции, т. е. знания всех элементарных реакций, из которых складывается весь процесс в целом, или из некоторых общих качественных соображений, согласующихся с опытом. Первый путь практически невозможен, так как, за исключением некоторых реакций в разреженных пламенах, детальный механизм подавляющего большинства химических реакций нам неизвестен. Поэтому реальным является только второй путь.

Реакцию термического крекинга, если о кинетике судить по общему превращению исходного вещества, можно записать в виде



где A — исходное вещество, которое может быть и смесью углеводородов; A_i — продукты реакции; ν_i — стехиометрические коэффициенты. Можно считать, что наиболее медленной стадией реакции крекинга является реакция взаимодействия радикалов, имеющих небольшую массу, возникающих в процессе реакции из исходных веществ с исходными молекулами, т. е.

$$W_1 = k[R][A], \quad (2)$$

где W_1 — скорость реакции крекинга; k — константа скорости реакции; $[R]$, $[A]$ — концентрация радикалов и исходного вещества, соответственно. Но возможно, что скорость реакции крекинга углеводородов определяется скоростью двух процессов — процесса распада исходных молекул на свободные радикалы и процесса взаимодействия радикалов с исходными молекулами, т. е.

$$W_1 = k_1[A] + k_2[R][A]. \quad (3)$$

Из уравнений (1) и (2) вытекает, что для определения скорости реакции крекинга необходимо знать концентрацию радикалов. Для этого необходимо установить те процессы, в результате которых возникают и гибнут радикалы. В общем случае радикалы могут возникать как за счет бимолекулярных столкновений исходных молекул, так и за счет мономолекулярного распада исходных молекул из-за концентрации энергии на определенной связи. Радикалы будут гибнуть за счет реакции взаимодействия их с молекулами исходного вещества и за счет рекомбинации. Первая реакция должна приводить к возникновению радикалов с большим молекулярным весом, которые превращаются в конечные продукты (например, в изоалканы или алкены в случае, если исходные молекулы являются алканами). Второй процесс мало вероятен из-за большой концентрации исходных веществ. Поэтому скорость реакции образования радикалов будет

$$W_2 = k_3[A]^2 + k_1[A] - k_4[A][R]. \quad (4)$$

Применив к этому процессу принцип стационарности, находим

$$[R] = \frac{k_3}{k_4}[A] + \frac{k_1}{k_4}. \quad (5)$$

В третьем слагаемом выражении (3) можно учесть и процесс регенерации радикалов в результате реакции их с исходными молекулами, при этом не будет равно k или k_2 , а будет представлять собой разность констант скоростей гибели радикалов k_4 и регенерации радикалов k_5 . Если реакция о

образования радикалов за счет бимолекулярных столкновений исходных молекул не играет существенной роли, то из выражения (3) с использованием принципа стационарности получим $[R] = k_1/k_4$, а для случая, когда можно пренебречь реакцией мономолекулярного распада исходных молекул на радикалы, получим, что $[R] = \frac{k_3}{k_4}[A]$. Подставляя (4) в выражение (1) и (2), получим:

$$W_1 = k' \{1 + k'_3[A]\} [A], \quad (5)$$

где в случае подстановки (4) в (1) $k' = kk_1/k_4$; $k'_3 = k_3/k_1$, а в случае подстановки (4) в выражение (2) $k' = k_2k_1/k_4$; $k'_3 = k_2k_3/(k_1k_4 + k_2k_1)$.

Решить вопрос, какому из уравнений — (1) или (2) надо отдать предпочтение, можно будет только после того, как детально будет изучен механизм термического крекинга. Для решения практических задач вполне достаточно уравнения (5). Из выражений (5) и $[R] = k_1/k_4$ видно, что если в образовании радикалов бимолекулярные столкновения исходных молекул не играют существенной роли, то уравнение (5) переходит в уравнение реакции второго порядка. Это может быть, если крекинг протекает при малых давлениях. Если же в образовании радикалов несущественен процесс распада исходных молекул на свободные радикалы, то термический крекинг будет протекать как бимолекулярный процесс. С таким положением, мы, по-видимому, должны столкнуться при невысоких температурах.

В случае, если термический крекинг осуществляется в потоке, существенно отметить, что на практике эта реакция всегда осуществляется в потоке, уравнение скорости ее с учетом уравнения (5) согласно работе (1) запишется в виде

$$n_0 \frac{dx}{\rho dt} = k' \{1 + k'_3 C_A\} C_A. \quad (6)$$

Если термический крекинг протекает в газовой фазе при небольших давлениях, то можно считать, что к реагирующим веществам и продуктам реакции применимы законы идеальных газов; тогда

$$C_A = \frac{(1-x)P}{(1+\beta x)RT}, \quad (7)$$

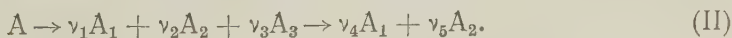
где x — количество разложившегося вещества А на данном расстоянии от начала реакционной зоны; $\beta = \nu_1 + \nu_2 + \dots - 1$; P — общее давление; R — универсальная газовая постоянная и T — температура. В случае крекинга под высоким давлением необходимо учитывать отклонение газов от идеальности.

Подставляя (7) в (6), разделяя переменные и интегрируя, получим

$$n_0 x = -\frac{A}{B} n_0 \ln(1-x) - \frac{k'PV_p}{BR^2T^2}, \quad (8)$$

где $A = \frac{(1+\beta)^2}{m+n}$; $B = \frac{\beta^2}{n} + \frac{\beta}{m} \left(2 + \beta - \frac{m}{n}\beta\right) - \frac{(1+\beta)^2 n}{m(m+n)}$; $m = RT + k'_3 P$; $n = \beta RT - k'_3 P$; V_p — объем реакционного пространства. При этом принимается во внимание, что $\ln(m+nx) \approx \ln m + \frac{n}{m}x$. Уравнение (8) в координатных осях $n_0 x$ и $-\frac{A}{B} n_0 \ln(1-x)$ дает прямую линию, тангенс угла наклона которой равен $\frac{A}{B}$, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, будет равен $k'PV_p/BR^2T^2$. Обе эти величины зависят как от давления, так и от температуры.

При крекинге нефтепродуктов выход бензиновой фракции обычно происходит при определенной скорости подачи сырья через максимум, поэтому, строго говоря, реакцию термического крекинга следует рассматривать как последовательную реакцию вида



При этом все продукты формально рассматриваются как индивидуальные с молекулярным весом, равным среднему молекулярному весу соответствующих фракций. В уравнении (II) А — исходное вещество, А₁, А₂, А₃ — соответственно газ, «кокс» и бензин. Вторая стадия реакции есть реакция распада бензина до газа и «кокса», т. е. до термодинамически наиболее устойчивых продуктов.

Расчет такого типа реакций представляет значительные трудности, так как детальный механизм термического крекинга неизвестен. Можно думать, что свободные радикалы, ведущие процесс крекинга, образуются как из исходных молекул вещества А, так и из молекул, входящих в бензиновую фракцию. Такой подход приводит к очень сложному дифференциальному уравнению, которое можно решать только применяя вычислительные машины.

Можно исходить и из более грубых, но зато простых предположений. Известно, что чем выше молекулярный вес углеводорода, тем менее устойчив он в реакции термического крекинга. Поэтому можно думать, что главным поставщиком свободных радикалов будут исходные молекулы А. Эти радикалы будут реагировать как с исходными молекулами А, так и с молекулами промежуточного вещества А₃. Считая, что скорость крекинга определяется уравнением (1), для скорости термического крекинга исходных молекул можно написать уравнение

$$W_1 = k_1 [A] [R]; \quad (1)$$

для скорости термического крекинга промежуточного продукта (бензин)

$$W_2 = k_2 [A_3] [R], \quad (2)$$

а для скорости образования свободных радикалов

$$W_3 = k_3 [A]^2 + k_4 [A] - k_5 [A] [R], \quad (3)$$

причем константы этих уравнений отличаются от предыдущих, хотя имеют одинаковые индексы.

В случае осуществления реакции в потоке уравнения (9) и (10), согласно (1), после подстановки (11) запишутся в виде

$$n_0 \frac{dx}{\rho dl} = k' C_A (1 + k_3' C_A); \quad (4)$$

$$n_0 \frac{v_4}{v_3} \frac{dy}{\rho dl} = k'' C_{A_3} (1 + k_3' C_{A_3}). \quad (5)$$

Дальнейший ход решения аналогичен ходу решения, данного в (1) для последовательных реакций, и позволяет получить уравнение, определяющее выход промежуточного вещества (А₃), в зависимости от глубины превращения исходного вещества

$$y = v_3 x + \frac{v_3}{1-K} [(1-x) - (1-x)^K], \quad (6)$$

где К — отношение констант скоростей 2-й и 1-й стадий реакции. Метод нахождения К известен (1). Подставляя (14) в (12) и интегрируя получающееся уравнение с некоторыми упрощающими предположениями, получаем выражение, формально похожее на (8) (различие будет сводиться к физическому смыслу констант).

Зная значение к' и величину К, легко рассчитать константу скорости 2-й стадии реакции крекинга. Уравнения, формально похожие на уравнения (12) и (13), можно получить, если исходить для 1-й и 2-й стадий уравнения типа (2).

При изучении кинетики крекинга нефтепродуктов нами обнаружено, что в координатах $n_0 x$ и $-n_0 \ln(1-x)$ в большинстве изученных случаев наклон прямых меняется с температурой и давлением. При строгом подчинении

реакции термического крекинга уравнению первого порядка такого явления не должно было бы наблюдаться. Особенно резкое изменение наклона прямых характерно для температур, превышающих 570—580° (при атмо-

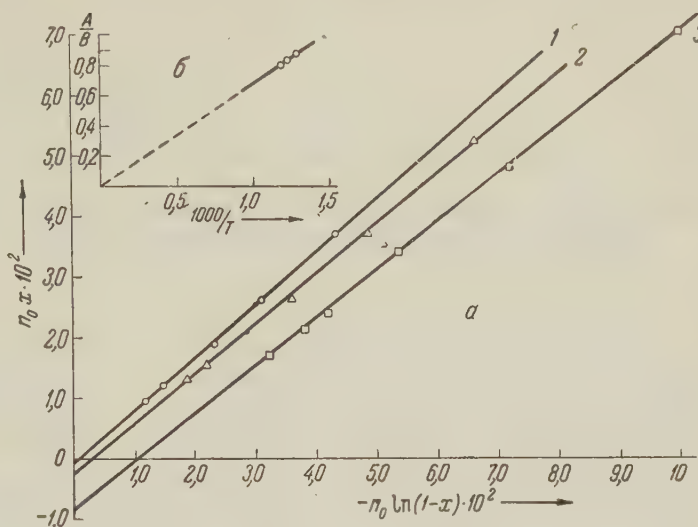


Рис. 1. *a* — кинетика термического крекинга фракции выкипающей в пределах 320—450°C ромашкинской нефти: 1 — 510°C, 2 — 540°C, 3 — 570°C; *б* — зависимость A/B от $1/T$

сферном давлении). При температурах, лежащих ниже 570°, это явление проявляется менее ярко. Эти факты находятся в соответствии с выведенным выше уравнением кинетики термического крекинга.

Частным случаем, иллюстрирующим сказанное выше, служат результаты, полученные нами при термическом крекинге фракции ромашкинской нефти, выкипающей в пределах 320—450°. Опыты проводились в поточных условиях. Описание установки и методика проведения опытов даны в работе (2). Опыты проводились при температурах 510; 540 и 570° и атмосферном давлении. Полученные результаты обработаны по уравнению (8). Как видно из рис. 1, опытные точки хорошо ложатся на прямые, рассчитанные по методу наименьших квадратов. Наклон прямых уменьшается с возрастанием температуры опыта. Отрезки, отсекаемые прямыми на оси ординат, дают величины кажущихся констант скорости. Используя полученные значения кажущихся констант скорости при температурах 510; 540 и 570°, найдена энергия активации термического крекинга исследуемой фракции, равная 55 ккал/моль.

Анализ углового коэффициента уравнения (8) показывает, что величина A существенно зависит от температуры, в то время как B зависит от температуры в малой степени. Тогда при подчинении реакции термического крекинга фракции 320—450° ромашкинской нефти уравнению (8) мы должны получить в координатах $A/B = \varphi(1/T)$ прямую, выходящую из начала координат. Как видно из графика, помещенного в левом верхнем углу рис. 1, данное предположение оправдывается.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступило
18 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. М. Панченков, ЖФХ, 22, 203 (1948); 26, 454 (1952); Уч. зап. МГУ, в. 174, Неорганическая и физическая химия, 53 (1955); Гетерогенный катализ в химической промышленности, М., 1955, стр. 291; J. Chem. Phys., 51, 740 (1954). ² Г. М. Панченков, В. Я. Баралов, Изв. Высш. учебн. зав. СССР, Нефть и газ, № 1, 103 (1958).

В. К. ПОТАПОВ, В. Г. ВАСИЛЬЕВ и Н. Н. ТУНИЦКИЙ

ИОНИЗАЦИЯ И ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ *n*-ОКТАНА И *n*-НОНАНА МОНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

(Представлено академиком С. С. Медведевым 27 II 1959)

Немногочисленные исследования потенциалов появления и ионизационных кривых с помощью монокинетических электронов (¹⁻³) ограничивались главным образом изучением молекулярных ионов. В. Л. Тальрозе и Е. Л. Франкевичем данный метод был применен для определения сродства к протону некоторых молекул (⁴).

В настоящей работе с целью выяснения вопроса о процессах образования осколочных ионов и возбуждения молекулярного иона при электронном ударе с помощью монокинетических электронов исследованы кривые появления осколочных и молекулярных ионов *n*-октана, *n*-октана-2D₁ и *n*-нонана-5C¹³ (синтезы (^{5,9})).

Измерения проводились на специально сконструированном масс-спектрометре. В данном приборе была осуществлена монокинетизация электронов в источнике ионов по методу Фокса (⁶). Для измерения малых ионных токов порядка 10⁻¹⁷ а был применен вторично-электронный умножитель.

Режим работы источника ионов был следующим: переменное напряжение накала катода 1,50 в; задерживающее электроны напряжение 0,50 в; глубина модуляции электронов 12% при разбросе их по энергиям 0,1 эв; частота импульсов вытягивания и запираания 100 кгц.

Шкала энергий электронов калибровалась по потенциалу появления Хе⁺. Давление *n*-октана в источнике ионов было 10⁻⁶ мм рт. ст., в анализаторе 3·10⁻⁷ мм рт. ст. по показаниям ионизационного манометра.

Таблица 1
Потенциалы появления ионов *n*-октана

Ион	A _{оп} , эв	D эв	A по лит. данным эв	Ион	A _{оп} , эв	A, рассч. по ур-ию (4)
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈ ⁺	10,3	—	10,26 (⁷)	C ₆ H ₁₂ ⁺	10,6	
C ₆ H ₁₃ ⁺	10,6	0,3	10,3 } 10,64 } (⁸) 11,1 }	C ₅ H ₁₀ ⁺	10,7	
C ₅ H ₁₁ ⁺	10,8	0,5		C ₄ H ₈ ⁺	10,85	10,6
C ₄ H ₉ ⁺	11,0	0,7		C ₃ H ₆ ⁺	10,8	10,7
C ₃ H ₇ ⁺	11,15	0,8		C ₂ H ₄ ⁺	11,7	11,5
C ₂ H ₅ ⁺	12,5	2,25				

В табл. 1 и 2 приведены потенциалы появления молекулярного иона и осколочных ионов типа C_nH_{2n+1}⁺ и C_nH_{2n}⁺ из *n*-октана, *n*-октана-2D₁, и *n*-нонана-5C¹³, полученные на данном масс-спектрометре.

Потенциал появления молекулярного иона *n*-C₈H₁₈⁺ равен 10,3 эв и хорошо согласуется с рассчитанным значением 10,26 эв (⁷). Кривая появле-

ния иона $n\text{-C}_8\text{H}_{18}^+$ имеет нелинейный начальный участок до 11,6 эв. При энергиях электронов 12,5 и 14,7 эв наблюдаются перегибы. Эти особенности кривой появления, возможно, отвечают различным возбужденным состояниям молекулярного иона n -октана.

Осколочные ионы типа $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ при электронном ударе могут образовываться из молекул нормальных парафинов простым разрывом $\text{C}-\text{C}$ -

Т а б л и ц а 2

Потенциалы появления осколочных ионов n -октана-2 D_1 и n -нонана-5 C^{13}

m/e	Ион	A , эв	Молекула
44	$\text{C}_3\text{H}_6\text{D}^+$	11,4	n -октан-2 D_1
43	$\text{C}_3\text{H}_5\text{D}^+$	11,0	
42	C_3H_6^+	10,85	
57	$\text{C}_4\text{H}_7\text{D}^+$	10,95	
56	C_4H_8^+	10,80	
43	$\text{C}_2\text{C}^{13}\text{H}_6^+$	10,9	50% n -нонан-5 C^{13} и 50% n -нонан
42	C_3H_6^+	10,9	

связи и другим путем. В работе (9) было показано, что ионы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$ из n -нонана-5 C^{13} при энергиях электронов 70 эв образуются разрывом двух $\text{C}-\text{C}$ -связей.

Потенциалы появления ионов $\text{C}_n\text{H}_{n+1}^+$, приведенные в табл. 1, соответствуют процессу образования иона и радикала. Процесс образования

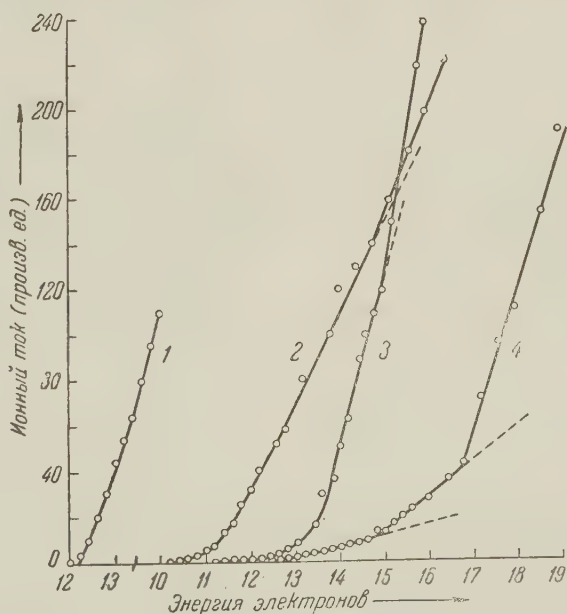
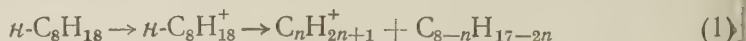


Рис. 1. Кривые появления ионов ксенона и n -октана; 1 — Xe^+ ; 2 — $n\text{-C}_8\text{H}_{18}$; 3 — C_3H_7^+ ; 4 — C_2H_5^+

большого числа нейтральных осколков, как показывает расчет потенциала появления по теплотам образования осколков (10), требует большей энергии электронов.

С другой стороны, например, потенциалы появления иона $C_3H_7^+$ из n -октана и $C_3H_6D^+$ из меченой молекулы n -октана- $2D_1$ совпадают (табл. 1 и 2). Поэтому первые потенциалы появления ионов $C_nH_{2n+1}^+$ соответствуют процессу разрыва одной $C—C$ -связи. Однако не исключен и более сложный путь образования иона с данным потенциалом появления.

Знание потенциала появления молекулярного иона и потенциалов появления осколочных ионов $C_nH_{2n+1}^+$ позволяет найти энергии $C—C$ -связей иона n - $C_8H_{18}^+$. Энергия разрыва $C—C$ -связи иона n -октана, т. е. избыточная энергия, которую нужно сообщить молекулярному иону, чтобы он диссоциировал по схеме:



равна

$$D(C_nH_{2n+1}^+ - C_{8-n}H_{17-2n}) = A(C_nH_{2n+1}^+) - A(n-C_8H_{18}^+), \quad (2)$$

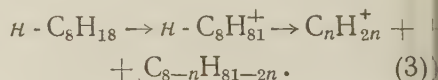
где A — потенциал появления иона (в электронвольтах).

Как видно из табл. 1 (графа 3), энергия разрыва данной $C—C$ -связи молекулярного иона n -октана растет с уменьшением числа углеродных



Рис. 2. Кривые появления осколочных ионов из n -октана; 1 — $C_6H_{13}^+$, 2 — $C_3H_7^+$, 3 — $C_3H_6^+$, 4 — $C_2H_4^+$.

атомов в ионе $C_nH_{2n+1}^+$. Так, например, энергия разрыва второй $C—C$ -связи иона n - $C_8H_{18}^+$ равна 0,5 эв, если при распаде иона образуется радикал C_2H_5 и ион $C_6H_{13}^+$, и 2,25 эв, если образуется радикал C_6H_{13} и ион $C_2H_5^+$. Таким образом, энергия $C—C$ -связи в ионе n -октана зависит от положения положительного заряда в нем. Осколочные ионы типа $C_nH_{2n}^+$ из молекул нормальных парафинов, очевидно, не могут получиться разрывом одной $C—C$ -связи, а образуются более сложным путем. Наблюдаемые потенциалы появления этих ионов могут быть объяснены, если допустить, что при малых энергиях электронов эти ионы появляются путем образования иона и одной новой молекулы по схеме:



Потенциалы появления ионов $C_nH_{2n}^+$ из n -октана, образующихся по схеме (3), можно вычислить также по уравнению⁽¹⁰⁾:

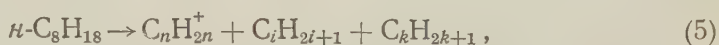
$$A(C_nH_{2n}^+) = \Delta H(C_nH_{2n}^+) + \Delta H(C_{8-n}H_{18-2n}) - \Delta H(n-C_8H_{18}), \quad (4)$$

где ΔH — теплота образования иона или молекулы. Вычисленные значения A (см. табл. 1) близки к найденным экспериментально. Отсюда следует, что высота активационного барьера процессов (3) невелика и равна 0,1 ÷ 0,2 эв.

Более детальные сведения о механизме процессов (3) могут дать опыты по измерению потенциалов появления осколочных ионов из n -октана- $2D_1$ и n -нонана- $5C^{13}$. Из табл. 2 видно, что ионы $C_3H_5D^+$, обра-

ходящиеся из концов молекулы, появляются не ниже, чем при 11,0 эв, в то время как ионы $C_3H_6^+$ — при 10,85 эв. Отсюда следует, что при энергиях электронов от 10,85 до 11,0 эв ионы $C_3H_6^+$ образуются из средних частей молекулы*. Процесс (3) может таким образом происходить разрывом двух $C—C$ -связей и соединением двух концевых частей углеводородной цепи в одновременном акте. Конфигурация углеродной цепи октана с ее валентными углами в $108^\circ 28'$ при свободном вращении вокруг связей $C—C$ позволяет сближение этих двух соединяемых атомов углерода на расстояние химической связи (порядка 1,5 Å), причем при выделении иона $C_3H_6^+$ и больше — свободно, без напряжений, а при H_4^+ — с некоторым натяжением; однако у молекулярного иона валентные углы должны, вероятно, быть более легко деформируемыми.

Процесс образования ионов $C_nH_{2n}^+$ и двух радикалов без рекомбинации по схеме:



где $n + i + k = 8$, как показывает расчет потенциала появления иона H_{2n}^+ , идет при больших энергиях электронов. Так, например, ион $C_2H_4^+$, образующийся по схеме (5), должен иметь потенциал появления 14,8 эв. Перегиб на кривой появления иона $C_2H_4^+$ (рис. 2) при 14,9 эв, видимо, соответствует процессу образования иона $C_2H_4^+$ по схеме (5).

Перегибы на кривой появления иона $C_3H_6^+$ (рис. 2) при энергиях электронов 11,9 13; 14,8, эв, возможно, соответствуют различным процессам образования иона $C_3H_6^+$ и нейтральных осколков: молекул и радикалов. При образовании ионов разрывом двух и более связей осколки могут образоваться в возбужденном состоянии. Перегибы на кривых появления ионов $C_2H_5^+$ и $C_3H_7^+$, видимо, соответствуют случаю образования ионов и разных нейтральных осколков, один из которых может быть возбужден.

Представляет интерес сопоставление начальных участков кривых появления ионов $C_nH_{2n}^+$ и $C_{n+1}H_{2n+1}^+$. Начальные участки кривых появления ионов $C_2H_4^+$ и $C_3H_6^+$ линейны в отличие от ионов $C_3H_7^+$, $C_6H_{12}^+$.

Авторы приносят глубокую благодарность М. В. Тихомирову за помощь в работе и обсуждение результатов и М. В. Гурьеву за предоставление синтезированного *n*-октана-2D₁ и *n*-нонана-5C¹³.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
18 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. E. Fox, W. M. Hickam, J. Chem. Phys., **22**, 2059 (1954). ² J. D. Morrison, J. Chem. Phys., **22**, 1219 (1954). ³ D. C. Frost, C. A. McDowell, Proc. Roy. Soc., **A232**, 227, 1955. ⁴ В. Л. Тальроз, Е. Л. Франкевич, ИЖ, **111**, 376 (1956). ⁵ М. В. Гурьев, М. В. Тихомиров, ЖФХ, **32**, 12, 2731 (1958). ⁶ R. E. Fox, W. M. Hickam, D. J. Grove, T. Kjeldaa, jr. Rev. Sci. Instr., **26**, 1101 (1955). ⁷ J. Leonard-Jones, Hall, Disc. Faraday Soc., **10**, 18 (1951). ⁸ P. Stevenson, Trans. Farad. Soc., **49**, 867 (1953). ⁹ М. В. Гурьев, М. В. Тихомиров, Н. Н. Туницкий, ДАН, **123**, 120 (1958). ¹⁰ F. H. Field, L. Franklin, Electron Impact Phenomena, N. Y., 1957.

* С другой стороны, потенциалы появления ионов, соответствующих массам 42 и 43, *n*-нонана одинаковы и равны 10,9 эв (см. табл. 2).

Г. П. СТАВИЦКАЯ, Ю. И. СМОЛИН, Н. А. ТОРОПОВ и Е. А. ПОРАЙ-КОШИЦ

К ВОПРОСУ О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИЛЛЕБРАНДИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 16 X 1958)

С целью изучения закономерностей развития гидратных структур, играющих основную роль в процессах твердения вяжущих, нами была поставлена работа по исследованию процесса кристаллизации одного из гидросиликатов кальция — гиллебрандита ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в гидротермальных условиях. При этом было отмечено явление перекристаллизации гиллебрандита через раствор, с растворением мест срастания кристалликов, аналогичное обнаруженному ранее в лаборатории академика П. А. Ребиндера ⁽¹⁾ при твердении гипса.

Образцы, синтезированные из стехиометрической смеси аморфной кремниевой кислоты (6% воды) и мелкодисперсной окиси кальция при разных выдержках в автоклаве (при 180°), исследовались с помощью электронного микроскопа для характеристики внешней формы образующихся кристаллов, идентификация которых производилась путем рентгеновского фазового анализа дебаеграммам и ионизационным кривым.

Исходная смесь (рис. 1 а и 2 а) содержит гель SiO_2 (более прозрачные участки на микрофотографии) и мелкокристаллические CaO и Ca(OH)_2 (более плотные участки).

На микрофотографии образца, синтезированного в течение 3 часов (рис. 1 б), видны бесформенные скопления геля и кристаллической гидроокиси кальция, а также отдельные кристаллы гиллебрандита в виде плоских игл; на дебаеграмме, ввиду малого количества закристаллизовавшегося вещества, едва заметна даже самая яркая линия гиллебрандита (на рис. 2 б она указана стрелкой), перекрытая линиями гидроокиси и карбоната кальция.

После синтеза в течение 6 часов образуется большое количество иглообразных кристаллов, сросшихся друг с другом в параллельные и расходящиеся пучки (рис. 1 в); заметно также небольшое количество свободных геля и крупные кристаллики гидроокиси шестигранной формы. Дебаеграмма имеет совершенно отчетливые узкие линии гиллебрандита, с сохранением самых интенсивных линий гидроокиси кальция (рис. 2 в).

Следующий образец, синтезированный в течение 12 часов, дал такую же дебаеграмму, как и предыдущий (рис. 2 г). Однако микрофотография этого образца (рис. 1 г) сильно отличается от предыдущей; если на рис. 1 в видны крупные иглообразные кристаллы, образующие путем срастания подобие сетки, то на рис. 1 г ясно видно, что в результате начавшегося растворения мест срастания кристаллов сетка развалилась на отдельные кристаллы с изъеденными концами и поверхностью, которые продолжают растворяться. Фотография следующего образца (рис. 1 д), синтезированного в течение 1 суток, выявляет почти полное разрушение всех первичных кристаллов гиллебрандита: на фотографии видно небольшое количество крупных брусьев

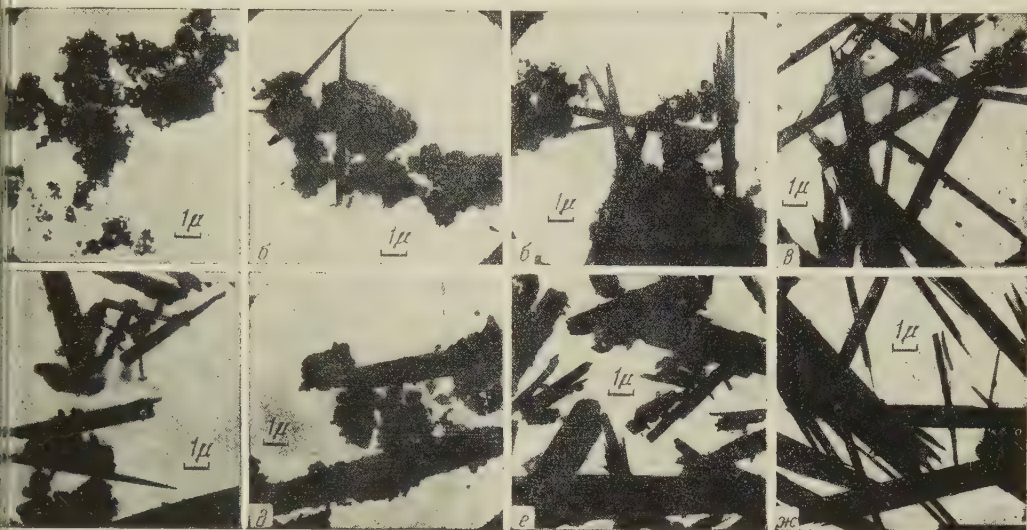


Рис. 1. Электронные микрофотографии исходной смеси (а) и продуктов гидротермального синтеза через 3 часа (б), 6 часов (в), 12 часов (г), 1 сутки (д), 4 суток (е) и 13 суток (ж)

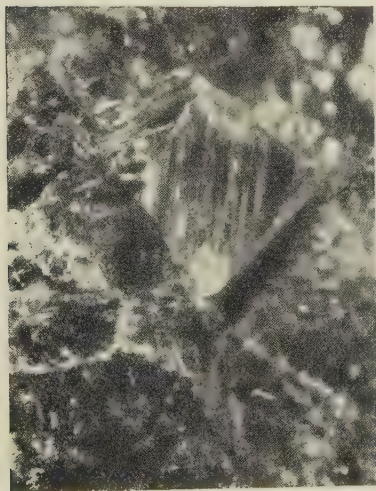


Рис. 1



Рис. 2

Рис. 1. Кристалл алмаза в эклогите. 15 ×

Рис. 2. Кристалл алмаза в эклогите. Рядом негативный отпечаток от кристалла, показанного на рис. 1, 15 ×

дных кристаллов и большие бесформенные массы, образовавшиеся при разрушении кристаллов. Это сопровождается ослаблением интенсивности дебаевских линий гиллебрандита и некоторым возрастанием интенсивности линий гидроокиси кальция (рис. 2 *д*).

При дальнейшем синтезировании получается образец, дающий прекрасную дебаеграмму гиллебрандита с полным отсутствием линий гидроокиси кальция (ионизационная кривая приведена на рис. 2 *е*). На фотографии видно очень много новых кристаллов гиллебрандита в форме крупных и мелких палочек и брусков. При четырехсуточном синтезе заметно начинаю-

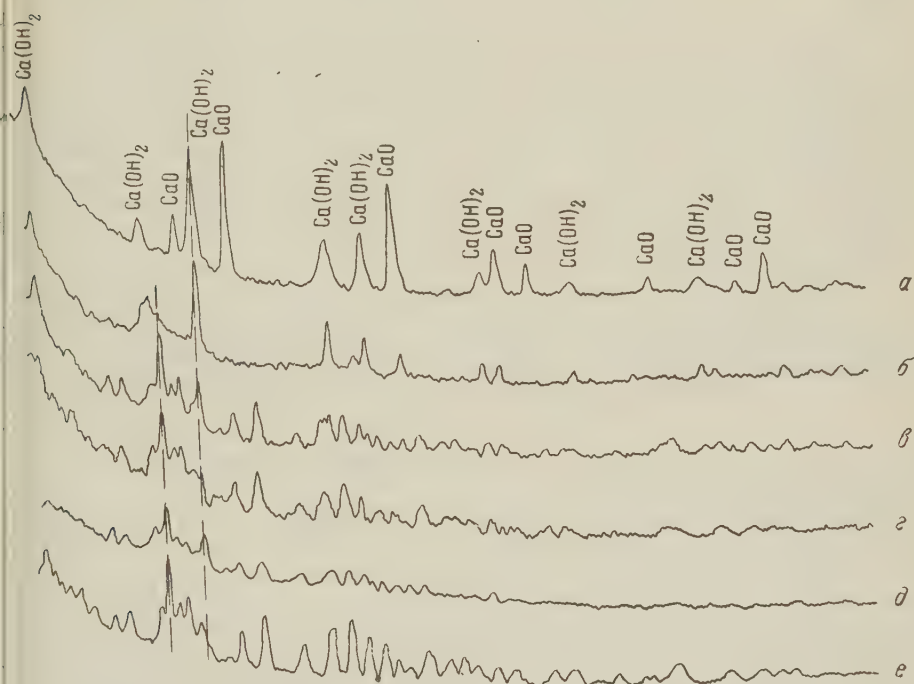


Рис. 2. Ионизационные кривые исходной смеси (*a*) и продуктов гидротермального синтеза через 3 часа (*б*), 6 часов (*в*), 12 часов (*г*), 1 сутки (*д*) и 4 суток (*е*)

ется расслоение концов на тонкие волокна (рис. 1 *е*), а при 13-суточном образуются характерные разволокненные кристаллы гиллебрандита (рис. 1 *ж*).

Повторный синтез и исследование подтвердили факт разрушения первичной иглообразной структуры гиллебрандита и дальнейшей его кристаллизации в виде брусковидных кристаллов, правда, с некоторым смещением во времени этих процессов; последнее можно объяснить использованием при повторном синтезе других исходных веществ и слегка отличными условиями синтеза.

Сравнивая интенсивности главных максимумов гиллебрандита и гидроокиси кальция на ионизационных кривых препаратов повторного синтеза, можно было проследить за изменением их количеств в зависимости от времени синтеза. Это изменение (рис. 3) вполне согласуется с описанным выше процессом кристаллизации и перекристаллизации через раствор гиллебрандита (с отмеченным смещением во времени), причем наблюдается хорошее количественное совпадение суммы гиллебрандита и гидроокиси кальция для каждого образца, особенно если учесть не полную стабильность работы ионизационной установки и образование в образцах небольших количеств ксонотлита и карбоната кальция; последнее объясняет также и то, что при повторном синтезе в течение четырех и более суток все же сохраняется небольшое количество свободной гидроокиси кальция.

Полученные результаты позволяют разделить весь процесс кристаллизации гиллебрандита в гидротермальных условиях на три этапа:

1. Быстрое выпадение из пересыщенного раствора кремнекислоты и извести массы срастающихся друг с другом иглообразных кристалликов гиллебрандита. Участки срастания должны обладать искаженной кристаллической решеткой.

2. Растворение термодинамически неустойчивых участков (1) кристалло-

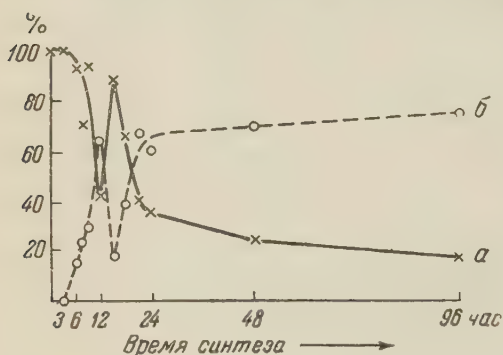


Рис. 3. Кривые изменения количества свободной гидроокиси кальция (а) и гиллебрандита (б) в образцах в зависимости от времени синтеза

только в течение 1—4 суток синтеза, после чего происходит их массовое разволокнение.

Обнаруженный нами факт быстрого роста и растворения гиллебрандита с термодинамически неустойчивой структурой и последующей кристаллизации правильных кристаллов находится в полном соответствии с результатами П. А. Ребиндера и его сотрудников (1), которые наблюдали также процесс перекристаллизации дегидрата сульфата кальция через раствор, заполняющий поры гипсового камня при влажном хранении. На возможность перекристаллизации гидратированных силикатов кальция, являющихся основной частью портландцементного теста (в том числе и гиллебрандита), указывал также и Бернал, придававший большое значение изучению этих процессов для объяснения твердения и усадки цемента (2).

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
21 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Е. Сегалова, В. Н. Измайлова, П. А. Ребиндер, ДАН, 110, 5, 808 (1956); 114, 3, 594 (1957); П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, ОХН, № 11, 12 (1957). ² J. D. Bernal, Proc. 3-d Internat. Symposium on the Chemistry of Cement, London, № 9, 216 (1952).

Н. Д. ТОМАШОВ и Н. И. ИСАЕВ

УСТОЙЧИВОСТЬ ПАССИВНОГО СОСТОЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННОГО МЕТАЛЛА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 11 II 1959)

Хотя факт изменения электродного потенциала металла под действием деформации был известен давно (^{1, 2}), вопросу влияния механических напряжений на электродный потенциал до последних лет уделялось мало внимания. Из имеющихся в литературе сведений следует, что механические напряжения обычно вызывают смещение электродного потенциала металла в отрицательную сторону (³⁻⁶). Очевидно, что основными факторами, обуславливающими изменение потенциала в случае растягивающих напряжений, могут быть увеличение внутренней энергии металла или нарушение сплошности окисной пленки металла. Величина смещения электродного потенциала металла в вольтах (ΔE), обусловленная только лишь увеличением внутренней энергии в результате работы деформации, в общем случае может быть определена по уравнению

$$\Delta E = \Delta F/n \cdot 23066, \quad (1)$$

где ΔF — изменение свободной энергии металла (кал/г-атом), n — валентность металла. В частном случае, когда тепловой эффект деформации мал по сравнению с общей работой деформации, смещение электродного потенциала может быть подсчитано по уравнению (³)

$$\Delta E = -1,1 \sigma^2 v / 2 n \epsilon \Phi, \quad (2)$$

где σ — механическое напряжение (кг/мм²), v — объем 1 г-ат металла (см³), ϵ — модуль упругости (кг/мм²), Φ — постоянная Фарадея (кулоны).

Изменения электродного потенциала металла вследствие увеличения внутренней энергии, как правило, невелики и не превышают 3—5 мв. (⁸). Так, например, интенсивно деформированная прокаткой (80% обжатия) медь высокой чистоты по данным термического анализа (^{9, 10}) имела повышение свободной энергии на 0,007—0,01 кал/г, что по формуле (1) соответствует смещению потенциала в отрицательную сторону на 0,01 кв. Для нержавеющей стали типа 1×18Н9Т при напряжении растяжения $\sigma = 65$ кг/мм² смещение потенциала, вычисленное по уравнению (2), составляет всего лишь 0,035 мв (⁶).

Экспериментально измеренные величины изменений электродных потенциалов под действием механических напряжений гораздо больше и в зависимости от среды и поверхностей обработки металла составляют десятки и даже сотни милливольт. Это дает основания утверждать, что понижение электродного потенциала металла под действием механических напряжений обусловлено в основном разрушением окисной пленки в результате деформации.

Состояние окисной пленки (ее химический состав, структура, сплошность и т. д.) часто является фактором, определяющим активное и пассивное состояние металла. В связи с этим представлялось интересным изучить влияние механических напряжений на пассивное состояние металла. Это тем более важно, что сведений по этому вопросу в литературе нет.

Опыты проводились на проволочных образцах сильно упрочненной газотермической углеродистой стали (0,75% углерода) и нержавеющей стали типа 3×13 (0,25% углерода и 12,8% хрома). Механические характеристики углеродистой стали: предел прочности $\sigma_B = 260$ кг/мм², предел пропорцио-

нальности $\sigma_s = 190 \text{ кг/мм}^2$. Для нержавеющей стали $\sigma_B = 70 \text{ кг/мм}^2$, $\sigma_s = 42 \text{ кг/мм}^2$. В качестве коррозионных сред были использованы растворы $1N \text{ NaNO}_3$ и $0,01 N \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Эти растворы характерны тем, что в них предварительно запассивированные стали не активируются, а неактивированные стали находятся в активном состоянии. Необходимые напряжения создавались с помощью разрывной машины маятникового типа. Скорость нагружения составляла 20 кг/сек .

Углеродистая сталь, предварительно запассивированная в $0,1 N$ растворе KMnO_4 в течение 4 суток, имеет в $1 N$ растворе NaNO_3 стационарный потенциал $+500 \text{ мВ}$ для неактивированной стали, он равен -120 мВ^* . Постоянно действующие растягивающие напряжения оказывают различное влияние на пассивное состояние предварительно запассивированной стали в зависимости от величины напряжения. Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что нагрузки упруго деформирующие металл (в нашем случае до 125 кг/мм^2), вызывают частичную и временную активацию с последующей постепенной пассивацией до исходного состояния. При этом, чем больше напряжение, тем заметнее эффект активации и тем больше требуется времени для полного возврата пассивного состояния.

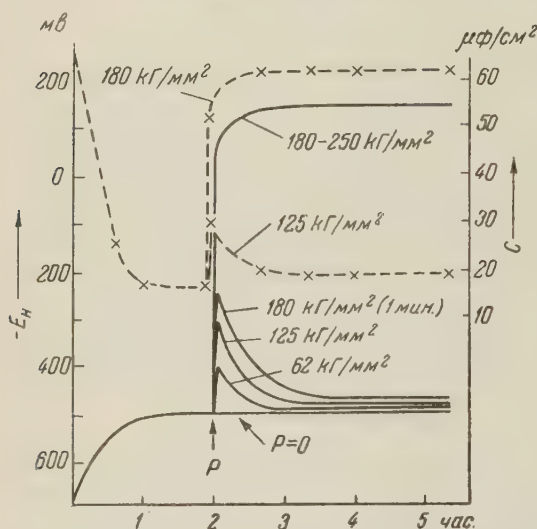


Рис. 1. Изменение во времени потенциала (сплошные кривые) и емкости (пунктирные кривые) предварительно запассивированной углеродистой стали в $1 N$ растворе NaNO_3 . В точке P к образцам приложена указанная нагрузка

Нагрузки, близкие к пределу пропорциональности, приводят к полной активации металла. Смещение потенциала в отрицательную сторону в этом случае составляет 600 мВ . Возврат пассивного состояния не происходит, и устанавливается стационарное значение потенциала неактивированной стали.

Отмеченные выше явления объясняются тем, что в окисной пленке металла под действием растягивающих напряжений возникают трещины, обнажая участки активной (анодной) поверхности металла, о чем свидетельствует заметное увеличение емкости двойного электрического слоя (см. рис. 1). При нагрузках, вызывающих упругую деформацию металла, площадь этих вновь образованных анодных участков невелика. При нагрузке 125 кг/мм^2 емкость возрастает на 12 мф/см^2 , что соответствует приросту активной поверхности металла на 60% по сравнению с исходной. Поры быстро пассивируются в результате работы микропар типа пленка — пора. Это приводит к возврату пассивного состояния металла. При нагрузках, пластически деформирующих металл, площадь анодных участков резко возрастает, о чем свидетельствует более значительное увеличение емкости двойного электрического слоя электрода. Например, при нагрузке 180 кг/мм^2 $\Delta C = 42 \text{ мф/см}^2$ (рис. 1), что соответствует приросту активной поверхности на 200% . Очевидно, что создающейся в этих условиях плотности тока достаточно для пассивации пор и металл в целом остается в активном состоянии.

* Величины потенциалов даны относительно нормального водородного электрода.

Осциллографическая запись показала, что основное разблагораживание потенциала во времени происходит не в период приложения нагрузки, равной 8—10 сек., а когда металл уже находится под статической нагрузкой. Ясно видно, что разблагораживание потенциала в этот период происходит вследствие того, что окисная пленка, находясь под одновременным воздействием высокого механического напряжения и коррозионной среды, подвергается интенсивному растрескиванию.

Экспериментально было показано, что время полного разблагораживания потенциала металла зависит от величины механической нагрузки и находится в пределах от 1,5 до 3 мин.

В связи с этим представлялось интересным изучить процесс изменения потенциала предварительно запассивированной углеродистой стали при кратковременных нагрузках (1 минута). В этой серии опытов образец динамически нагружался до заданного напряжения и оставался под этой (уже статической) нагрузкой в течение 1 минуты, после чего образец разгружался.

Полученные результаты показывают, что временная нагрузка, близкая к пределу пропорциональности, оказывает несколько иное влияние на последующее изменение потенциала. Если постоянная нагрузка 180 кг/мм^2 безвозвратно выводит металл из пассивного состояния, то приложенная в течение 1 минуты она вызывает лишь частичное смещение потенциала в отрицательную сторону ($\Delta E = 200 \text{ мВ}$), после чего металл самопроизвольно пассивируется и его потенциал приобретает значение, близкое к исходному. Однако, если величина кратковременной нагрузки такая, что вызывает пластическую деформацию металла, то потенциал безвозвратно смещается в область активного состояния. Пассивирования в этом случае не наблюдается.

Отмеченные выше явления находят свое объяснение в том, что при снятии напряжения упруго деформированный металл возвращается в исходное состояние, в результате чего основная часть образовавшихся во время растяжения трещин окисной пленки закрывается (смыкается). Суммарная площадь анодных участков резко уменьшается, что создает благоприятные условия для их пассивации. При снятии нагрузки с пластически деформированного образца степень закрытия активного металла будет меньше вследствие остаточной деформации металла. Следовательно и вероятность самопассивирования металла будет значительно меньше.

Если же время статической нагрузки превышает 1,5 мин., то наблюдаемый эффект сходен с тем, который имеет место при постоянных нагрузках.

Повышенная склонность нержавеющей стали к пассивации коренным образом меняет ее поведение в напряженном состоянии по сравнению с углеродистой сталью. Если предварительно запассивированная углеродистая сталь при нагрузках, соответствующих пластической деформации, быстро активизируется, то предварительно пассивированная нержавеющая сталь остается пассивной при любых растягивающих напряжениях.

Стационарный потенциал воздушно окисленной нержавеющей стали типа 3Х1Х в 1 N растворе NaNO_3 равен $+225 \text{ мВ}$. Предварительная пассивация этой стали смещает ее стационарный потенциал до $+760 \text{ мВ}$. Однако, как видно из представленных на рис. 2 результатов, даже очень высокие

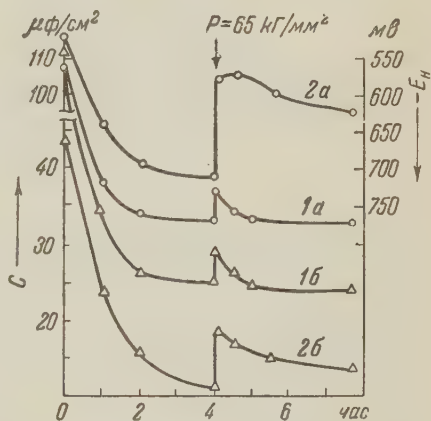


Рис. 2. Изменение во времени электродного потенциала (а) и емкости (б) предварительно запассивированной стали 3Х13: 1 — в 1 N растворе NaNO_3 ; 2 — в 0,1 N растворе Na_2SO_4 . В точке P приложена нагрузка

механические нагрузки, близкие к пределу прочности, вызывают незначительную активацию стали (всего лишь на 30 мв), после чего она вновь самопроизвольно пассивируется и ее потенциал устанавливается на уровне исходного значения стационарного потенциала. Емкость также претерпевает под действием нагрузки небольшое изменение ($\Delta C = 4,5 \text{ мф/см}^2$).

Было показано, что в более коррозионно-активных средах влияние механической нагрузки на пассивность нержавеющей стали выражено более от-

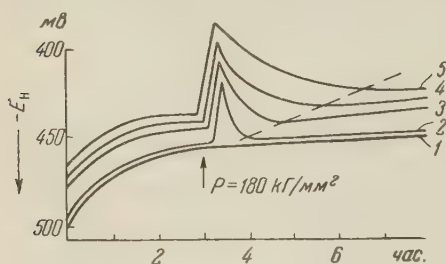


Рис. 3. Влияние механической нагрузки (P) на изменение во времени электродного потенциала углеродистой стали в растворах $K_2Cr_2O_7$: 1 — $P = 0,1 \text{ Н}$ раствор; 2 — $P = 125 \text{ кг/мм}^2$, 1 Н раствор; 3 — $P = 125 \text{ кг/мм}^2$, $0,1 \text{ Н}$ раствор; 4 — $P = 125 \text{ кг/мм}^2$, $0,01 \text{ Н}$ раствор; 5 — $P = 125 \text{ кг/мм}^2$, $0,00 \text{ Н}$ раствор

($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ и др.) предварительно непассивированные углеродистые и нержавеющие стали, находясь в устойчиво пассивном состоянии, обнаруживают принципиально одинаковую закономерность. В начальный период происходит небольшая активация, за которой следует самопассивирование до исходного (или близкого к нему) состояния. На рис. 3 представлена серия типичных кривых, из которых следует, что по мере уменьшения концентрации окислителя величина смещения потенциала в отрицательную сторону под действием одной и той же нагрузки возрастает. Кроме того, с уменьшением концентрации окислителя заметно увеличивается время, необходимое для последующего возврата пассивного состояния.

Это находит свое объяснение в следующем. В начальный момент, когда нагрузка только что приложена, на металл одновременно действуют два фактора: механическая нагрузка, деформирующая металл и создающая условия для его активации, и окислитель, который тормозит активацию металла. Следовательно, при равной нагрузке в этот период чем выше концентрация окислителя, тем интенсивнее его пассивирующее действие и поэтому тем меньше смещение потенциала в отрицательную сторону. В следующий период деформация окисной пленки прекращается и основным фактором, определяющим последующее изменение потенциала, будет пассивирующая способность раствора. Следовательно, чем сильнее пассивирующее действие раствора, тем выше скорость смещения потенциала в положительную область. Принципиально такая же форма зависимости имеет место и в других окислительных средах (например, в растворах $KMnO_4$).

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
29 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Wiedeman, Lehre von Electricität, 9, 723 (1893). ² Т. W. Richards, G. E. Behr, Zs. f. phys. Chem., 58, 301 (1907). ³ М. Е. Зарецкий, ЖПХ, 24, № 6 (1951). ⁴ А. В. Рябченков, Коррозионно-усталостная прочность стали, М., 1953. ⁵ Н. L. Logan, J. Res. Nat. Bur. Stand., 48, 2, 99 (1952). ⁶ А. В. Рябченков, В. М. Никифорова, Металловед. и обр. металлов, 8, 2 (1956). ⁷ Л. В. Никитин, ДАН, 17, 3 (1937). ⁸ Л. В. Никитин, ЖОХ, 9, 9 (1939). ⁹ R. Jouty, C. R., 237, № 9, 488 (1953). ¹⁰ Г. В. Акимов, Н. Д. Томашов, ЖТФ 6, в. 1, 115 (1936).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. Г. ЖУРАВЛЕВА, В. Н. БОГОСЛОВСКИЙ
и член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

**ВЛИЯНИЕ УГЛЕКИСЛЫХ СОЛЕЙ КАЛИЯ И НАТРИЯ
НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФЕРРИТОВ НИКЕЛЯ
И КОБАЛЬТА ГРАФИТОМ**

В ряде работ (^{1,2}) показано ускоряющее действие углекислых солей калия и натрия на процесс восстановления некоторых окислов и соединений. В настоящей работе исследовано влияние этих солей на процесс восстановления ферритов никеля и кобальта графитом.

Ферриты никеля и кобальта были получены спеканием эквимольных смесей NiO (или CoO) с Fe₂O₃ на воздухе при 1200° в течение 30 час.

Рентгеноструктурный анализ показал, что полученные ферриты однофазны и параметры их решеток согласуются с литературными данными. Восстановителем служил ачесоновский графит, прокаленный в вакууме при 1100°. Количество графита для каждого опыта брали в три раза больше, чем необходимо для восстановления до металла. Добавки углекислых калия и натрия составляли 1% от веса феррита.

Все компоненты тщательно растирали в ступке, и 0,5 г смеси помещали в тигелек, подвешенный к кварцевым пружинным весам чувствительностью 0,001 г. С помощью диффузионных насосов в реакционном пространстве поддерживался вакуум порядка 10⁻³ мм рт. ст. Двуокись углерода собирали в ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Убыль в весе и количество CO₂ позволяли вычислять скорость реакции в граммах кислорода, отнятого за единицу времени.

Результаты опытов представлены графически на рис. 1, из которого видно, что добавки углекислых солей калия и натрия оказывают сильное ускоряющее действие на процесс восстановления феррита никеля и кобальта графитом. В присутствии 1% K₂CO₃ скорость восстановления феррита никеля приблизительно в 100 раз больше, чем без добавки. Ускоряющее действие добавки углекислого натрия несколько меньше (рис. 1 а). Скорость восстановления феррита кобальта при 950° в присутствии углекислого калия возрастает в десятки раз. Углекислый натрий не оказывает такого сильного ускоряющего действия (рис. 1 б).

Влияние добавок не сводится к простому увеличению скорости, — они могут изменять и характер процесса. Восстановление ферритов графитом с добавками протекает с ускорением, тогда как на кинетической кривой при восстановлении феррита никеля графитом наблюдается минимум (³).

Рентгеноструктурными исследованиями твердой фазы показано, что при восстановлении феррита никеля графитом на первой стадии образуется металлический никель, а исходный феррит постепенно приближается к магнетиту. При дальнейшем восстановлении металлическая фаза обогащается железом, что сопровождается ростом параметра ее решетки (рис. 2). Между 35 и 50% восстановления параметр решетки твердого раствора Ni — Fe не меняется, так как на этом этапе ионы железа в основном диффундируют в глубь окисной фазы, перестраивая решетку магнетита в решетку вюстита.

После 50 % восстановления, когда, согласно фазовому анализу, заканчивается превращение магнетита в вустит, образующееся железо переходит в металлическую фазу и параметр решетки последней вновь начинает расти.

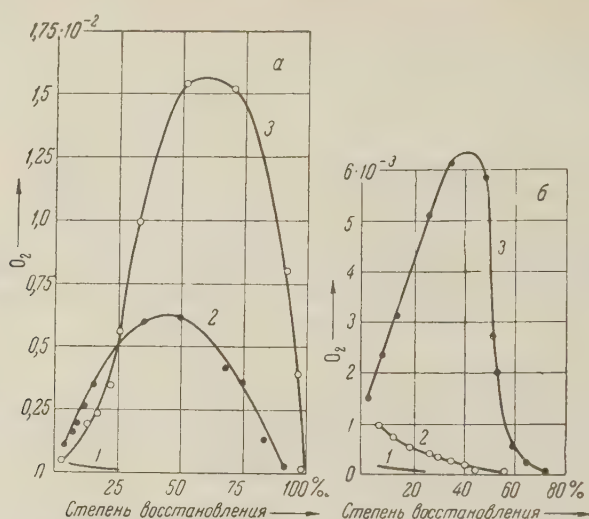


Рис. 1. Скорость восстановления феррита никеля (а) и феррита кобальта (б) графитом при 950° (в граммах отнятого O_2 в минуту). 1 — без добавки, 2 — с добавкой Na_2CO_3 , 3 — с добавкой K_2CO_3

Был проведен рентгеноструктурный анализ твердых продуктов восстановления феррита никеля графитом с добавкой 1 % K_2CO_3 . Оказалось, что продуктом восстановления в этом случае является твердый раствор $\text{Ni}-\text{Fe}$ с переменной концентрацией. Фаза с решеткой типа шпинели, т. е. феррит, присутствует до 71 % восстановления. При 51 % восстановления впервые обнаруживается фаза с решеткой типа NaCl , соответствующая твердым растворам $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$.

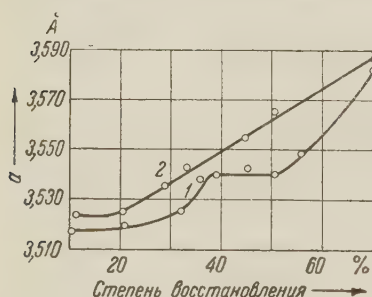


Рис. 2. Изменение параметра решетки металлической фазы в продуктах восстановления феррита никеля графитом. 1 — без добавки, 2 — с добавкой 1 % K_2CO_3

Из рис. 2 видно, что параметр решетки металлической фазы при восстановлении с добавками выше. Это указывает на большее содержание в ней железа и свидетельствует о том, что в данном случае скорость объемной диффузии ионов в твердой фазе отстает от скорости отнятия кислорода восстановителем, которым в случае восстановления графитом является газообразная окись углерода.

В начале процесса, когда скорость еще незначительна, ионы железа, образующиеся на поверхности, диффундируют в глубь решетки феррита. В металлическую фазу переходят преимущественно ионы никеля, а феррит обогащается железом, приближаясь к магнетиту. До 20 % восстановления параметр решетки лишь незначительно превышает таковой для чистого никеля. По данным зависимости параметра решетки твердых растворов $\text{Ni}-\text{Fe}$ от концентрации (⁴), содержание железа на этом этапе составляет 5—7 ат.%. Но с увеличением скорости восстановления концентрация ионов железа на поверхности не успевает снижаться за счет объемной диффузии, и основная доля их начинает переходить в металлическую фазу.

чина с 20% восстановления параметр решетки последней непрерывно растет, достигая при 70% максимального значения для растворов.

Перестройка магнетита в вюстит, происходящая путем объемной диффузии ионов железа ⁽⁵⁾, в этом случае задерживается, и вюстит образуется на более поздней стадии восстановления (при 51%), тогда как при восстановлении без добавок к этому периоду перестройка магнетита в вюстит заканчивается полностью. Остатки шпинельной фазы при восстановлении с добавкой обнаруживаются в образцах, восстановленных до 71%. Кроме того, концентрация ионов металла в объеме шпинельной фазы не успевает сравняться, что приводит к искажениям решетки, которые не позволяют измерить параметры последней.

Имеющийся экспериментальный материал позволяет сделать некоторые предположения о возможном механизме действия добавок. Восстановление одного и того же соединения неодинаково протекает в присутствии разных добавок, и одна и та же добавка по-разному влияет на восстановление различных соединений. Действие добавок, следовательно, связано с самой реакцией восстановления ⁽⁶⁾. Вместе с тем, исследования кристаллохимических превращений в твердой фазе показали, что при восстановлении феррита никеля с добавками не наблюдается ступенчатости процесса, характерной для восстановления окислов железа ⁽⁵⁾ и ферритов ⁽³⁾ без добавок. Это можно объяснить тем, что в присутствии добавок ускоряется химическое взаимодействие восстановителя с окислом, т. е. сама реакция восстановления. Вследствие этого изменяется соотношение скорости отнятия кислорода и скорости объемной диффузии ионов в твердой фазе, роль последней снижается, и процесс протекает многозонально.

Углекислые соли калия и натрия в условиях опыта диссоциируют, а образующиеся при этом окислы обладают некоторой летучестью. Они адсорбируются на поверхности восстанавливаемого соединения и вступают с ней в электронное взаимодействие. Этим взаимодействием изменяется концентрация электронного и дырочного газа, выполняющих функции положительных и отрицательных валентностей ⁽⁷⁾. Следовательно, введение указанных добавок приводит к изменению реакционной способности окислов и ферритов, т. е. к изменению скорости процесса.

Институт металлургии

Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило

16 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Д. Авербух, Г. И. Чуфаров, ЖФХ 30, 1739 (1956). ² С. С. Лисняк, П. Татиевская, Г. И. Чуфаров, ДАН, 116, 656 (1957). ³ В. Н. Богословский, М. Г. Журавлева, Г. И. Чуфаров, ДАН, 123, 87 (1958). ⁴ I. Bradley, A. H. Iau, A. Taylor, Phil. Mag., 23, 545 (1937). ⁵ В. И. Архаров, В. Н. Богословский, М. Г. Журавлева, Г. И. Чуфаров, ЖФХ, 29, 272 (1955). ⁶ Г. И. Чуфаров, Е. П. Татиевская, М. Г. Журавлева, Б. Д. Авербух, С. С. Лисняк, В. Н. Богословский, Бюлл. Центр. инст. информ. черн. металлургии, № 18 (1958). ⁷ Ф. Ф. Волькенштейн, Усп. хим., 27, № 11, 1304 (1958).

Б. Е. АНТЫПКО

О ЮЖНОЙ ГРАНИЦЕ ПАЛЕОГЕНОВОГО МОРЯ НА ЮГЕ ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 13 XI 1958)

Детальные литолого-стратиграфические исследования, проведенные Всесоюзным Гидрогеологическим трестом в пределах южной окраины Западно-Сибирской низменности, примыкающей к выступу Казахской складчатой страны, на пространстве от оз. Улькен-карой на западе до р. Иртыша на востоке, позволяют воссоздать палеогеографическую обстановку береговой части палеогенового моря и установить его границы в различные моменты его существования.

Морские палеогеновые осадки в названном районе представлены люлинворской свитой (средний — верхний эоцен) и чеганской свитой (верхний эоцен — нижний олигоцен). Севернее, на территории Западной Сибири, люлинворская свита соответствует верхней радиолариевой зоне эоцена⁽¹⁾, характеризующейся богатым комплексом микрофауны с *Ellipsoxurphichabakovi* Lipn. и *Spiroplectammina carinata* Orb. В пределах северо-восточного склона Казахского нагорья, к югу от г. Омска, люлинворская свита довольно четко делится на две подсвиты: верхнюю глинисто-песчаную (саксаульскую) и нижнюю песчано-опокую (тасаранскую).

Современная южная граница распространения тасаранской подсвиты совпадает с береговой линией палеогенового моря той эпохи (рис. 1). С этим говорят следующие факты: мощность отложений тасаранской подсвиты с севера на юг резко уменьшается, сокращаясь с нескольких десятков метров до долей метра. В этом же направлении изменяется литологический состав отложений. Если на севере района они представлены в основном характерной толщей переслаивания серых и зеленовато-серых опок и опокосодержащих глин, то у южной границы распространения подсвиты в ее отложениях преобладают разнозернистые пески. Микрофауна здесь отличается от микрофауны того же горизонта в более северных районах значительным обеднением видового состава радиоларий и малочисленностью особей отдельных видов.

Саксаульская подсвита залегает на осадках тасаранской подсвиты без перерыва и, перекрывая ее трансгрессивно, местами ложится непосредственно на породы складчатого фундамента. Осадки саксаульской подсвиты характеризуются еще большей литологической дифференциацией при движении с севера на юг. Литогенетические типы осадков саксаульской подсвиты закономерно распределяются по площади в виде вытянутых полос параллельных краю Казахской складчатой страны (рис. 2). Наиболее северную полосу занимают алевроитовые глины коричневатого-серого цвета, содержащие микрофауну из комплекса верхней радиолариевой зоны эоцена. Второй литогенетический тип осадков представлен глауконитово-кварцевыми глинистыми песчаниками, сохранившимися на породах складчатого фундамента и на меловых отложениях к югу от оз. Селеты-тениз и по правому берегу р. Селеты, вблизи пос. Угольный. Здесь встречаются обломки

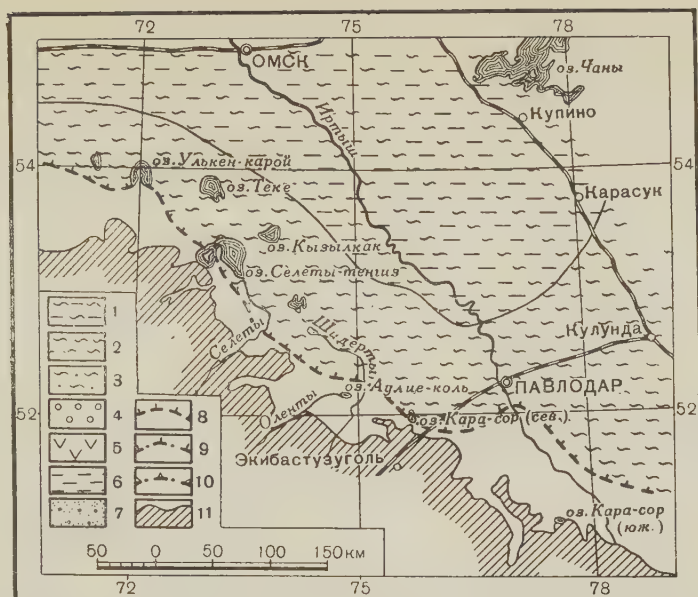


рис. 1. Палеогеографическая карта времени отложения тасаранской подсвиты люлинворской свиты (средний—верхний эоцен). 1 — морские отложения люлинворской свиты (подсвиты в разрезе не выделяются) — толща переслаивания опок, опоковидных глин, кварцево-глауконитовых песков, песчаников и аргиллитов; 2 — морские отложения тасаранской подсвиты — кварцево-глауконитовые пески, песчаники и опоковидные глин; 3 — морские отложения саксаульской подсвиты — опесчаненные глин; 4 — прибрежноморские отложения саксаульской подсвиты — глинистые песчаники; 5 — континентальные отложения саксаульской подсвиты — кварцитовидные песчаники; 6 — морские отложения чеганской свиты — зеленые листоватые глин; 7 — отложения дельтовых лагун и лиманов чеганской свиты — переслаивание зеленых жирных глин с коричневыми алевроитовыми глинами и песками; 8 — береговые линии тасаранского и саксаульского морей; 9 — современная граница сплошного распространения отложений чеганской свиты; 10 — предполагаемая древняя береговая линия чеганского моря (граница спорадического распространения отложений чеганской свиты); 11 — выходы на поверхность пород палеозойского и допалеозойского возраста

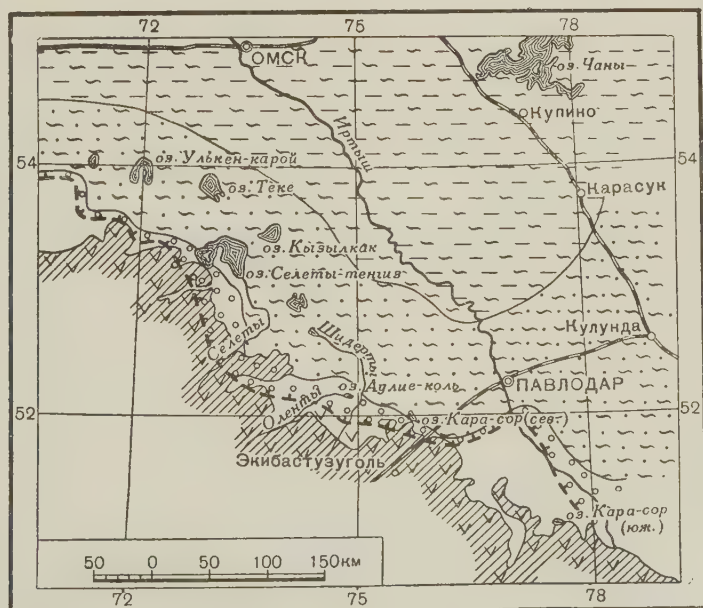


рис. 2. Палеогеографическая карта времени отложения саксаульской подсвиты люлинворской свиты (верхний эоцен). Обозначения те же, что на рис. 1

древесины, отпечатки листьев, окаменевшие ходы червей, большое количество радиолярий, спикулы губок, иглы ежей, позвонки рыб, редкие плохо определимые остатки морских моллюсков. Некоторые из них весьма напоминают, по мнению Л. М. Мироновой, *Ostrea* из саксаульской свиты Тургайского прогиба. В. С. Корниловой отсюда определен лист каштанодуба *Dryophyllum Dewalquei* Sap. et Man. Этот тип осадков, так же как и первый, несомненно еще отвечает морским условиям, хотя и несет в себе признаки мелководья и близости берега.

Еще дальше к югу подсвита представлена сливными кварцитовидными и сахаровидными песчаниками, которые залегают в виде отдельных плит и глыб непосредственно на породах складчатого фундамента. Песчаники содержат органические остатки (отпечатки листьев, плодов, стеблей и веток растений, микрофауну), которые распределены по площади с определенной закономерностью. Песчаники наиболее южных обнажений, например в долине р. Оленты, содержат обильные отпечатки листьев и плодов, среди которых В. С. Корниловой определены *Andromeda protogaea* Ung., *Acerateles* sp., *Echitonium sophiae* Web., *Banksia haeringiana* Ett., *Myrtophyllum Wauderi* Lesq., *Quercus periiifolia* A. Br. Возраст песчаников, на основании приведенных определений, датируется В. С. Корниловой ⁽²⁾ верхним эоценом, а сами песчаники параллелизуются с аналогичными песчаниками саксаульской свиты Северного Приаралья по А. Л. Яншину ⁽⁴⁾. В аналогичных песчаниках К. В. Никифоровой собраны, а В. А. Вахрамеевым определены отпечатки листьев вечнозеленых растений — *Quercus* sp., *Andromeda protogaea* ung. и *Cinnamotum* sp., — позволяющие параллелизовать эти осадки с верхнеэоценовыми сливными песчаниками и кварцитами Южного Урала ⁽³⁾. В более северной группе обнажений песчаников (район безымянного сухого озера в 10—11 км к юго-западу от оз. Аулие-коль) растительные остатки представлены мелкими обломками веток и стеблей. Появляются реликты радиолярий и спикулы губок. Следующая к северу группа обнажений (район оз. Аулие-коль) демонстрирует появление в песчаниках глауконита, обильной микрофауны хорошей сохранности и почти полное отсутствие растительных остатков. Эти песчаники уже весьма схожи с описанными выше прибрежноморскими осадками второго литогенетического типа.

Все эти признаки позволяют говорить о том, что песчаники саксаульской подсвиты имеют в разных местах различный генезис: если на севере они отлагались в бассейнах, еще имевших связь с морем, то на юге отложение песчаников происходило уже в континентальных условиях.

На отложения саксаульской подсвиты трансгрессивно ложатся характерные зеленые листоватые глины чеганской свиты с прослоями мергеля и сидерита. В районах, граничащих с Казахской складчатой страной, эти осадки приобретают несколько другой облик. В верхней части разреза появляются прослои алевроитов, песков и опесчаненных глин, зеленовато-серых и шоколадно-коричневых, содержащих лигнит, обломки древесины, отпечатки листьев и многочисленные ходы червей. Мощность таких переслаивающихся пачек зеленовато-коричневых глин с песками достигает 10—20 м и более.

Указанные глины с лигнитами и пески содержат характерный для чеганской свиты спорово-пыльцевой комплекс, определенный Э. А. Копытовой, а также отпечатки листьев, среди которых В. С. Корниловой определены *Phyllites* sp., *Dryophyllum furcinerve* Schm., *Quercus furcinervis* (Rossm.) Heer (верхний эоцен — олигоцен), а также многочисленные отпечатки папоротника *Azolla vera* Kryscht.

Комплекс литологических особенностей описанных отложений и условия их залегания по площади (рис. 3) и в разрезе заставляют нас считать их осадками дельтовых лагун и лиманов. По всей видимости, в конце времени отложения чеганской свиты береговая линия моря пульсировала.

Современная южная граница распространения осадков чеганской свиты то подходит вплотную к выступу складчатого фундамента, заливообразно

ходя в пониженные участки его, то значительно — до нескольких десятков километров — отходит от выступа фундамента, обнажая осадки эоцена верхнего мела, что связано с более поздним размывом. Размыву и полному сносу подвергалась глинистая часть свиты и рыхлая часть песчаных прослоев ее. Останцы той части песчаных прослоев, которые были сцементированы в песчаники, сохранились до настоящего времени в виде крупных плит, залегающих на глинах чеганской свиты в долине нижнего течения р. Селеты, в озерной котловине Кара-сор северное, в ур. Акбидак, на северном берегу оз. Кудайколь и в ряде других мест.

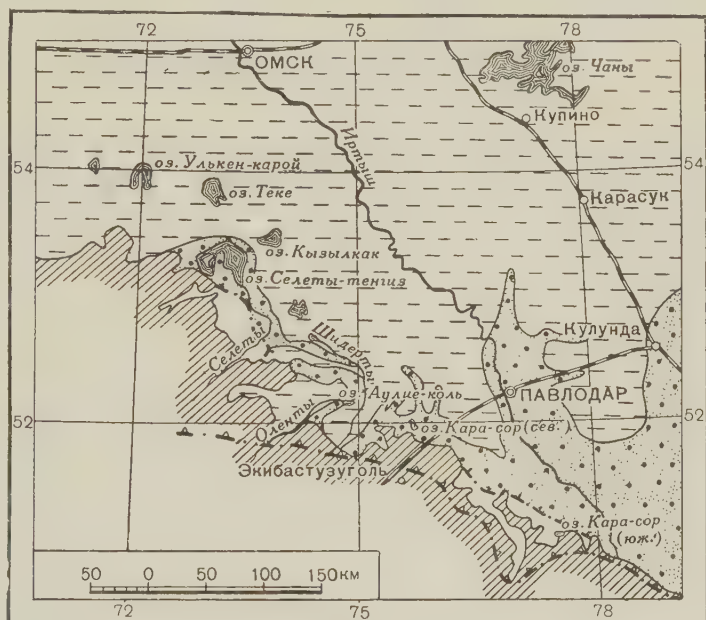


Рис. 3. Палеогеографическая карта времени отложения чеганской свиты (верхний эоцен — нижний олигоцен). Обозначения те же, что на рис. 1

Используя описанные выше останцы чеганской свиты, а также анализируя мощности и литологию осадков этой свиты у современной южной границы ее сплошного распространения, можно с достаточной долей уверенности представить положение береговой линии чеганского моря (рис. 3).

Выводы. Детальное изучение литологии, фауны и флоры морских палеогеновых отложений в пределах южной окраины Западно-Сибирской низменности показало, что южная граница палеогенового моря с течением времени передвигалась на юг. В конце морской палеогеновой трансгрессии отмечается пульсация береговой линии. В эпоху максимальной трансгрессии море вплотную подходило к выступу складчатого фундамента, местами значительно заливая его.

Всесоюзный гидрогеологический трест

Поступило
5 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Г. Балахматова, Р. Х. Липман, В. И. Романова, Характерные фораминиферы мела и палеогена Западно-Сибирской низменности, 1955. ² В. С. Корнилова, Матер. по истории фауны и флоры Казахстана, 1, Алма-Ата Изд. АН Каз ССР, 1955, стр. 95. ³ К. В. Никифорова, Тр. Инст. геол. наук АН СССР, сер. геол., в. 141, № 58, 1953. ⁴ А. Л. Яншин, Геология Северного Приаралья, 1953.

Член-корреспондент АН СССР М. И. ВАРЕНЦОВ и В. И. ДИТМАР

К ФОРМИРОВАНИЮ ТЕНГИЗСКОЙ* И КАРАГАНДИНСКОЙ ВПАДИН

Геологическое строение и, в частности, некоторые вопросы истории геологического развития Тенгизской и Карагандинской впадин (Центральный Казахстан) в региональном плане освещались и рассматривались в многочисленных работах Н. Г. Кассина, Н. С. Шатского, П. Н. Кропоткина, Р. А. Борукаева, Д. Г. Сапожникова, Г. Л. Кушева, А. А. Богданова и ряда других исследователей.

В ряде работ, появившихся в последние годы, стали более конкретно освещаться вопросы стратиграфии, тектоники, истории геологического развития и др. ((¹, ⁶) и др.).

Тем не менее, до сих пор по ряду основных вопросов региональной геологии, из-за слабой обнаженности и все еще недостаточного объема буровых работ, имеются разноречивые толкования. Так, например, Ю. А. Зайцев (³) считает, что вдоль южного крыла Тенгизской впадины проходит узкий прогиб, названный им Кипшакским, который протягивается на восток в пределы Карагандинской впадины и составляет с ней «единую Кипшакско-Карагандинскую синклиналичную зону». Рядом исследователей ((⁶) и др.), в том числе и авторами данной статьи, указанные представления не разделяются, так как они противоречат имеющемуся фактическому материалу.

На основании проведенных исследований ниже излагаются наряду с общей характеристикой современного строения представления авторов по основным этапам формирования Тенгизской и Карагандинской впадин.

В современном структурном плане Тенгизская и Карагандинская впадины представляют собой впадины типа межгорных и имеют в общем округлые, несколько вытянутые в широтном направлении очертания. Границы Тенгизской впадины условно проводятся по выходам на поверхность образований докембрия, нижнего и среднего палеозоя, а Карагандинской — по выходам пород нижнего — среднего девона.

Тенгизская впадина с северо-запада и запада ограничена соответственно Кокчетавской и Улутауской системами антиклинорий. На юге граница ее проходит вдоль Сарысу-Тенгизского поднятия, отделяющего Тенгизскую впадину от Джезказганской. Северная граница впадины проходит вдоль южного окончания Степняковской складчатой зоны, а восточная — вдоль Нуринаского поднятия, разделяющего Тенгизскую и Карагандинскую впадины.

Карагандинская впадина с юга и северо-востока ограничена соответственно Тектурмасским и Семизбугинским антиклинориями. На востоке Карагандинская впадина полностью не замыкается и ее продолжением является узкая так называемая Ащисуйская мульда, выполненная верхнедевонскими и каменноугольными отложениями.

* В последнее время рядом исследователей ((¹, ⁶) и др.) Тенгизская впадина именуется Тенгизской. Считаем целесообразным во избежание путаницы сохранить название, данное по наименованию оз. Тенгиз, расположенного в центральной части этой впадины.

Указанные поднятия различаются по времени их заложения, составу мощности слагающих их пород, интенсивности и характеру дислокаций, проявлению магматической деятельности и т. д. В современном морфологическом плане они представляют собой или относительно невысокие горные сооружения, или гряды сопок, окружающие рассматриваемые впадины. Сарысу-Тенгизское поднятие, образовавшееся в среднепалеозойское время, ограничивает Тенгизскую впадину с юга и в современном плане представляют собой крупный свод (^{5, 1}) и др.), в пределах которого отчетливо выражено пересечение нижнепалеозойских линейных складок верхнепалеозойскими глыбовыми нарушениями, представляющими собой систему параллельных горст-антиклиналей и разделяющих их грабен-синклиналей, заполненных главным образом отложениями девона и карбона и вытянутых в северо-западном направлении.

Нуринское поднятие, разделяющее в современном плане Тенгизскую и Карагандинскую впадины, морфологически относительно слабо выражено и сложено главным образом эффузивными породами нижнего — среднего девона, прорванными интрузиями гранитоидов. Образование его также относится к среднему палеозою. В пределах этого поднятия расположены довольно небольшие Завьяловская и Самарская грабен-синклинали, заполненные верхнедевонскими и каменноугольными отложениями.

Восточная граница Нуринского поднятия весьма четко фиксируется Тентекскому взбросу, тогда как характер сочленения его с Тенгизской впадиной (западная граница) еще недостаточно изучен. Возможно, что Нуринское поднятие представляет собой крупный горст, разбитый, в свою очередь, на ряд более мелких горстов и грабенов.

Внутренние части Тенгизской и Карагандинской впадин выполнены основной толщей отложений девона, карбона, частично перми и юры и кайнозоя. Впадины имеют резко выраженное асимметричное строение — наиболее прогнутыми и погруженными являются их южные прибортовые части. В пределах впадин выделяется ряд синклиналей, мульд и разделяющих их антиклиналей. Большую роль имеют дизъюнктивные нарушения (взбросы, сбросы и надвиги), весьма усложняющие строение этих впадин.

Весь разнообразный комплекс осадочных, метаморфических и магматических образований, принимающий участие в строении как самих впадин, так и их обрамлений, образует три резко отличных друг от друга структурных этажа, которые отражают основные эпохи геотектонического развития рассматриваемой территории — каледонскую, герцинскую и альпийскую.

В каледонскую эпоху складчатости в средней части Урало-Саянской геосинклинальной области в пределах рассматриваемой территории была образована система антиклинорий и синклинорий.

В структурном плане нижнепалеозойского времени выделяются Кирейский антиклинорий, пересекающий Тенгизскую впадину в ее современном плане примерно в середине (через оз. Тенгиз) в северо-западном направлении, Эскулинский синклинорий, отделяющий Улутауский антиклинорий от Кирейского, и Конский синклинорий, расположенный к востоку от последнего. На месте современного Нуринского поднятия, разделяющего Тенгизскую и Карагандинскую впадины, по-видимому, находилась седловина между Ерементау-Ниязским и Булаттау-Атасуйским антиклинориями. Эти структуры, как указывалось выше, имели простирания, близкие к meridionalному,

От Ерементау-Ниязского и Булаттау-Атасуйского антиклинорий (²) к востоку отходят несколько виргационных ветвей — антиклинорий уже субширотного направления — Караулшоко-Чингизский, Тектурмасский и др. Между названными антиклинориями располагался Карагандинский синклинорий.

С каледонской эпохой развития связано формирование нижнего структурного этажа, который сложен сильно метаморфизованными и сложно

дислоцированными докембрийскими и нижнепалеозойскими породами геосинклинального типа, прорванными большим количеством интрузий.

Породы нижнего структурного этажа, представляющие собой фундамент впадин, смяты в серию преимущественно изоклинальных и веерообразных складок, имеющих главным образом близкие к меридиональному простирания. Линии дизъюнктивных нарушений в основном согласуются с простираниями складчатых структур.

По времени завершения складчатости нижний структурный этаж отвечает каледонскому циклу тектогенеза. В то же время следует отметить, что различия в степени метаморфизма и дислоцированности докембрийских и нижнепалеозойских образований, наличие перерывов и несогласий в породах этого возраста свидетельствуют о длительности развития и многократности тектонических фаз при формировании нижнего структурного этажа.

Герцинским циклом тектогенеза существовавший до этого структурный план в значительной степени был переработан. Средний структурный этаж по отношению к нижнему является наложенным, но в то же время в расположении складок в пределах внутренних частей впадин в общем устанавливается унаследованность основных направлений простирания нижнепалеозойских структур, хотя выражена она слабо. С этого времени рассматриваемая территория вступает в парагеосинклинальную стадию своего развития.

Начало девонского периода характеризовалось резкими движениями земной коры и сопровождалось мощными излияниями эффузивных пород. В результате этих движений в пределах рассматриваемой территории на месте Эскулинского синклиория заложился прогиб, охватывающий частично современные Джезказганскую и западную половину Тенгизской впадины, а также разделяющее их Сарысу-Тенгизское поднятие.

Также унаследованно продолжали прогибаться восточная часть Тенгизской впадины в ее современном плане, расположенная в пределах нижнепалеозойского Конского синклиория, и Карагандинский синклиорий. При этом в область прогибания были частично вовлечены и антиклинории, разделявшие указанные структуры.

В конце девонского периода в пределах рассматриваемой территории образовалась в общем единая депрессионная зона, охватывающая территорию современных Джезказганской, Тенгизской и Карагандинской впадин. Нижнепалеозойские антиклинории хотя и были, по-видимому, несколько с nivelированы последующими денудационными процессами, в то же время по-прежнему оказывали весьма существенное влияние как на характер распределения осадков, так и формирование структур среднего этажа.

В конце нижней и в течение средней каменноугольных эпох наряду с общим поднятием складчатого Казахстана, характеризовавшимся крайне неустойчивым режимом колебательных движений, происходит резкое изменение структурного плана рассматриваемой территории, причем предпосылки для этого, возможно, были заложены еще в девоне.

Существовавший до этого в общем как единый седиментационный бассейн Джезказгано-Тенгизско-Карагандинский прогиб в результате дифференцированных глыбово-складчатых движений, образовавших Сарысу-Тенгизское и Нуринское поднятия, расчленился на три самостоятельные структурные единицы — впадины, границы которых в настоящее время могут быть восстановлены в значительной степени условно. В последующий период геологического времени структурный план рассматриваемой территории в общем значительно не изменился. Продолжавшиеся дифференцированные колебательные движения обусловили весьма значительные колебания мощностей разновозрастных осадков как в пределах каждой из впадин, так и между ними.

С герцинским циклом тектогенеза связано образование среднего структурного этажа. Этот этаж сложен менее дислоцированными слабо метамор-

ризованными и нормальными осадочными породами девона, карбона (Карагандинская впадина) и перми (Тенгизская впадина). Интрузивных пород по сравнению с нижним структурным этажом здесь значительно меньше, но зато широкое развитие приобретают эффузивные породы.

Для среднего структурного этажа характерным является развитие главным образом обширных и пологих синклиналей, мульд и разделяющих их антиклиналей.

Дизъюнктивные нарушения преимущественное развитие приобретают вдоль южных бортов современных впадин и имеют уже в основном субширотные направления, в отличие от меридиональных направлений, характерных для нижнего этажа.

С альпийской складчатостью связано образование верхнего структурного этажа. С этого времени рассматриваемая территория вступила в четко выраженную платформенную стадию своего развития.

Породы верхнего структурного этажа с резким стратиграфическим несогласием залегают на подстилающих отложениях.

В Тенгизской впадине верхний этаж представлен верхним триасом — нижней юрой (?) — кора выветривания, третичными и четвертичными отложениями, а в Карагандинской впадине — юрскими, третичными и четвертичными.

Тектоническими движениями киммерийской фазы складчатости юрские отложения (Карагандинская впадина) были дислоцированы в широкие и очень пологие структуры платформенного типа. Одновременно образовался ряд новых разломов и главным образом возобновились движения по ранее существовавшим дизъюнктивным нарушениям. В результате этих движений, возобновлявшихся, вероятно, и в последующие периоды геологического времени, местами (Тентекский взброс и др.) отложения каменноугольной системы оказались в тектоническом контакте с девонскими эффузивными образованиями. В Тенгизской впадине в этот период преобладали процессы эрозии.

В меловой и третичный периоды в результате колебательных движений рассматриваемая территория подверглась в основном процессам денудационного выравнивания. Лишь в конце олигоценового времени в результате общего опускания всей территории Центрального Казахстана происходит накопление пестроцветных, преимущественно гипсоносных глин, заполнивших широкие и глубокие древние долины и структурно пониженные участки.

В четвертичный период частично сохраняются тенденции к устойчивому погружению и происходит окончательное формирование современного структурного плана.

Институт геологии и разработки горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
16 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Богданов, Сов. геол., сборн. 41, 1954. ² Р. А. Борукаев, Меловой и нижний палеозой северо-востока Центрального Казахстана (Сары-Арка), М., 1955. ³ Ю. А. Зайцев, Бюлл. МОИП, отд. геол., 32, в. 1 (1957). ⁴ А. А. Клушов, Тр. ВНИГРИ, нов. серия, в. 96, 1 (1956). ⁵ П. Н. Кропоткин, Тр. ГИНа, в. 108, геол. сер., № 36 (1950). ⁶ О. А. Мазарович, Бюлл. МОИП, отд. геол., 33, в. 5 (1958).

Г. П. ДУБАРЬ

О НАХОДКЕ ШАМОЗИТОВЫХ ПОРОД ООЛИТОВОГО СТРОЕНИЯ В ЛЕНСКОМ БАССЕЙНЕ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 17 II 1959)

Летом 1956 г. нами проводились литологические работы в Ленском бассейне, на территории Жиганского района.

Целью этих исследований являлось изучение условий накопления мезозойской угленосной толщи. При ее изучении нами были выделены и описаны морские подстилающие отложения юрского возраста, в которых были обнаружены шамозитовые породы оолитового строения. Горизонты, содержащие шамозит, залегают среди песчано-глинистых пород верхнего лейаса и аалена.

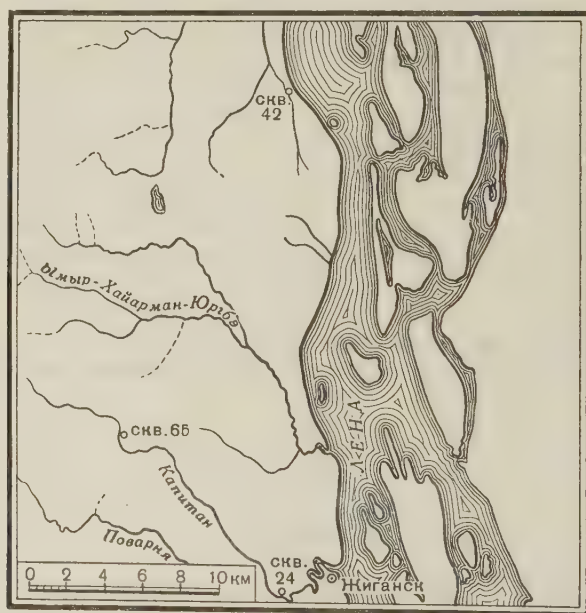


Рис. 1. План расположения разведанных скважин
№№ 42 и 65

Наибольшего внимания заслуживают оолитовые породы ааленского возраста, которые приняты нами за опорный горизонт среднеюрских морских отложений. Он выделяется в скважине № 65 на глубине 230 м (мощность ~ 15 м) и в скважине № 42 на глубине 345 м (мощность ~ 2 м), расстояние между которыми 20 км (рис. 1).

Мощность шамозитового горизонта 2—15 м.

По внешнему облику шамозитовые породы зеленого цвета с мелкими буроватыми пятнышками, плотные, неслоистые, с включениями крупных

угленых растительных остатков и крупных угловатых песчано-глини-
х галек. Нередко в шамозитовой породе встречается ископаемая фауна,
которая указывает на ааленский возраст. В отдельных местах по обломкам
весины и фауне развивается пирит.

Шамозитовая порода может быть с успехом использована в качестве
ориентирующего горизонта (¹) среди морских отложений юры. Ааленский
шамозитовый горизонт очень легко узнается по характерным макрокопи-
ским признакам, по фауне и, кроме того, хорошо выделяется
в шлифах (рис. 2). Все эти осо-
бенности делают его отличным от
тонной серой песчано-глини-
стой толщи и дают возможность
использовать его для корреля-
ции среднеюрских разрезов.

При микроскопическом изу-
чении было выяснено, что ша-
мозитовые породы представлены
мелкозернистыми и разномзерни-
стыми песчаниками, для кото-
рых характерно большое коли-
чество эллипсоидальных и ша-
мозитовых оолитов шамозита, разме-
ром 0,1—0,5 мм.

Основными компонентами по-
роды являются обломки кварца,
кислых шпатов (плагиоклазов
и калиевых полевых шпатов),
смакит, магнетит; оолиты ша-
мозита, гальки песчано-глини-
стых пород и единичные зерна
пиритовита и биотита. В шлифах

выявлены акцессорные минералы: циркон, гранат и эпидот.

Цементируется обломочный материал главным образом карбонатным,
пиритовым и глинистым цементом. Эти цементирующие компоненты в раз-
ных участках породы встречаются в различных соотношениях, нередко
презким преобладанием одного из них.

По типу цементации могут быть выделены цемент соприкосновения,
поровый, выполнения, крустификационный. Большой частью встречается
цемент смешанный, включающий вышеперечисленные разновидности. Пре-
обладает поровый тип цементации и выполнения, остальные встречаются
редко.

Обломочные зерна минералов преимущественно полуокатанные и полу-
угловатые, реже угловатые. Сравнительно редко встречаются корродирован-
ные зерна.

Кварц встречается в виде свежих зерен, нередко трещиноватых. При
использовании анализатора зерна кварца имеют равномерное погасание.

Полевые шпаты представлены плагиоклазами, микроклином и орто-
клазом. Эта группа минералов подвергалась наибольшим изменениям.
У кислых плагиоклазов заметно развивается серицит, по более основ-
ным — соссорит. Зерна ортоклаза большей частью в различной степени
мелитизированы. В сравнительно свежем состоянии наблюдается микро-
клин. Иногда встречаются обломки микропертита.

Гематит имеет форму овальных хорошо окатанных зерен бурого цвета.
Магнетит представлен черными зернами угловатой формы. Иногда он
наблюдается в виде дендритов, пронизывающих смежные обломочные зерна.

Шамозит наблюдается в виде концентрических, реже в виде крустифи-
кационных образований вокруг обломочных зерен, при этом зеленые ооли-

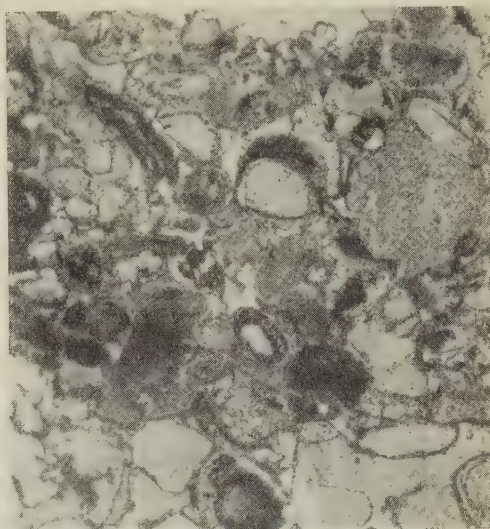


Рис. 2. Шамозитовая порода из скважины № 65
(слой 24). Шамозит оолитового строения,
45×, без анализатора

ты шамозита чаще всего образуются вокруг зерен гематита. Таким путем шамозит концентрически облекает обломочные зерна и образует оолиты в центральной части которых располагаются кристаллизационные центры, представленные кварцем, полевым шпатом, магнетитом, чаще всего гематитом и реже обломками осадочных пород.

Галечный материал представлен окатанными обломками аргиллитов, алевролита, сравнительно реже песчаника и имеет различную величину (1—5 см).

Мусковит и биотит встречаются в виде единичных чешуек, при этом чешуйки мусковита имеют свежий облик, а чешуйки биотита затронуты процессом хлоритизации.

Как выше указывалось, в шамозитовой породе встречаются песчаноглинистые гальки, что указывает на неглубокий и подвижный характер бассейна, в котором происходило их образование. Кроме того, в породе иногда наблюдается конгломератовая текстура, где роль галек играют куски шамозитовой породы. Нахождение галек шамозитовых отложений в шамозитовой породе еще раз подтверждает образование их в подвижной морской среде.

Ниже приводится неполный химический анализ (в весовых процентах) шамозитовой породы:

№ обр.	SiO ₂	TiO ₂	[Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Cr ₂ O ₃	Сумма
65/24	43,07	0,80	11,23	7,38	17,22	0,66	2,02	4,10	нет	86,48
42/24	25,13	0,45	6,37	6,44	15,26	0,61	1,88	20,18	нет	76,32

По данным спектрального анализа, шамозитовые породы в небольших количествах содержат свинец, ванадий, никель, цинк и галлий.

Оолитовые железные руды в стратиграфическом отношении известны от докембрийского до неогенового времени включительно⁽²⁾. В СССР и за рубежом с ними связаны крупные месторождения железа (месторождения Кривого Рога, Курской магнитной аномалии, оолитовые железные руды Керченского полуострова и ряд других).

Суммируя приведенные выше данные, можно сделать следующие выводы:

1. Шамозитовые породы оолитового строения Ленского бассейна (Жиганский район) относятся к подвижным мелководным морским образованиям.

2. Шамозитовый горизонт может быть использован для корреляции морских отложений средней юры.

3. Возраст оолитовых пород от нижнеюрского до среднеюрского — низ верхнего лейаса и аалена.

4. Находка шамозитовых пород в Жиганском районе может служить источником для направления поисков промышленных оолитовых железных руд в Ленском бассейне.

Поступило
11 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. П. Дубарь, Н. В. Иванов, ДАН, 117, № 6, 1037 (1957). ² И. П. Нехватский, Изв. АН КазССР, в. 2 (1949).

МИНЕРАЛОГИЯ

А. П. БОБРИЕВИЧ, Г. И. СМЕРНОВ и академик В. С. СОБОЛЕВ

КСЕНОЛИТ ЭКЛОГИТА С АЛМАЗАМИ

В кимберлите трубки «Мир» был обнаружен весьма интересный ксенолит эклогита с большим количеством видимых алмазов, любезно переданный К. Юркевичем и Л. М. Зарецким авторам для дальнейших исследований. Порода представляет собой грубозернистый агрегат красно-оранжевого граната и темно-зеленого моноклинного пироксена, в массе которых заключены октаэдрические алмазы. Совместно с алмазом наблюдаются идиоморфные

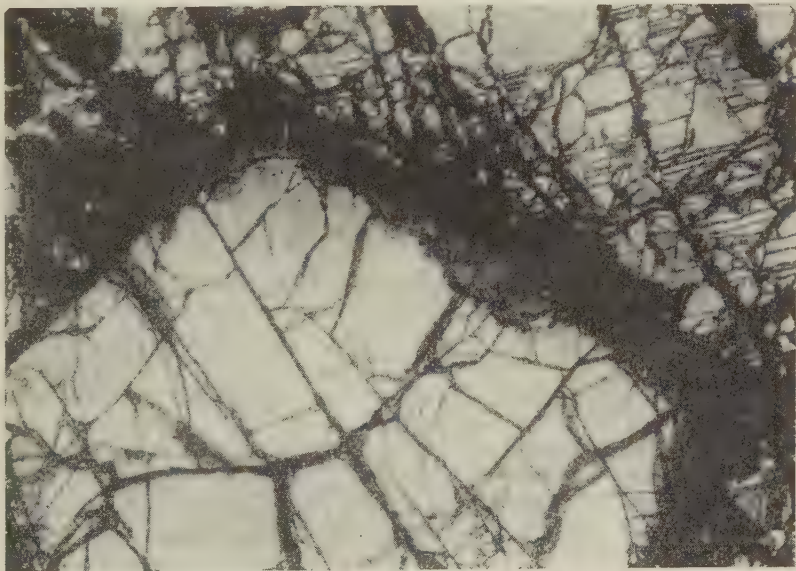


Рис. 3. Идиоморфное зерно граната и моноклинный пироксен (со спайностью). В пироксене видны чешуйки графита (черное). Ник. ||; 15 ×

кристаллы графита (рис. 1 и 2, см. вклейку к стр. 616). Поверхность ксенолита, как обычно, сглаженная, похожая на поверхность окатанных галек. Структура породы гранобластовая. Величина зерен минералов до 5 мм, величина кристаллов алмаза иногда > 2 мм.

Главные минералы породы — гранат и моноклинный пироксен, второстепенные минералы — алмаз и графит. Из вторичных минералов изредка встречаются чешуйки флогопита, роговая обманка и землистые продукты разрушения пироксена.

Гранат (рис. 3) составляет более 50% породы. Он встречается в виде идиоморфных или неправильных зерен. Показатель преломления граната 1.767 ± 0.002 . Константа кристаллической решетки $a = 11.542$ кХ, т. е. несколько повышена даже по сравнению с чистым альмандином, что характерно для гранатов из кимберлитов⁽¹⁾ и их включений и связано с повышенным содержанием кальциевых компонентов.

В табл. 1 и 2 приводится химический состав граната в процентах пересчете на ксенолит (анализ выполнен Э. А. Колесниковой в лаборатории Амакинской экспедиции) и состав граната в пересчете на основные компоненты (образец № 1).

Таблица 1

	Обр. № 1	Обр. № 2	Обр. № 3	Обр. № 4	Обр. № 5
SiO ₂	41,82	41,67	41,78	40,52	39,50
TiO ₂	0,04	0,34	0,17	0,30	0,16
Al ₂ O ₃	21,60	18,56	19,60	22,39	21,53
Fe ₂ O ₃	2,05	4,41	3,62	1,73	1,05
Cr ₂ O ₃	0,04	1,29	2,62	—	—
FeO	18,99	7,52	5,98	15,25	20,91
MnO	0,39	0,37	0,42	—	0,66
MgO	9,36	19,48	20,30	11,28	7,85
CaO	5,86	5,72	5,63	9,00	8,34
H ₂ O	—	0,52	0,14	—	—
Сумма	100,15	99,88	100,26	100,47	100,00
N	1,767	1,736	1,743	1,762	1,773
a ₀ , кХ	11,542	11,517	11,521	11,580	11,565

Кристаллохимическая формула граната: $(\text{Fe}_{1,24}^{2+}, \text{Mg}_{1,10}, \text{Mn}_{0,03}, \text{Ca}_{0,48})_{2,87} \cdot (\text{Al}_{1,99}, \text{Fe}_{0,11}^{3+})_{2,10} [\text{SiO}_4]_3$.

Рассчитанный показатель преломления ⁽²⁾ равен 1,777, т. е. несколько больше измеренного, рассчитанная константа решетки 1,545, что почти совпадает с приведенными данными.

В табл. 1 и 2 для сравнения приведены также результаты анализов с пересчетом для следующих гранатов: из включения перидотита в кимберлит

Таблица 2

	Обр. № 1	Обр. № 2	Обр. № 3	Обр. № 4	Обр. № 5
Пироп	38,4	69,7	72,7	42,8	30,3
Аламандин	43,6	12,8	9,1	32,6	45,2
Спессартин	1,0	0,7	0,9	—	1,4
Андрадит	5,3	10,6	7,0	4,8	3,2
Гроссуляр	11,7	—	—	19,8	19,9
Уваровит	—	4,1	7,4	—	—
Скиагит	—	2,1	2,9	—	—

трубки «Чомур» (образец № 2) из включения эклогита в кимберлите трубки «Мир» (образец № 3); из включения богатого плагиоклазом эклогитоподобной породы в кимберлите трубки «Удачная» (образец № 4). Как видно из приведенных данных гранат исследуемого эклогита существенно отличается от граната ультраосновных ксенолитов и связанных с ними эклогитов, которые встречаются в кимберлитах, как по соотношению магнезии и закиси железа, так и по содержанию окиси хрома. Вместе с тем, он очень близок к гранату из ксенолитов эклогитоподобных пород отличающихся от типичных эклогитов присутствием кислого плагиоклаза. С такими плагиоклазовыми эклогитами весьма сходен гранат-роговообманково-пироксено-скаполитовый гнейс из Ганы ⁽³⁾, для которого мы приводим в табл. 1 и 2 состав граната (образец № 5).

Моноклинный пироксен представлен крупными ксенобластичными зернами, размером до 3—6 мм. На контакте с гранатом пироксен обрастает каймой ярко-зеленой роговой обманки (смарagdита). В виде включений в зернах пироксена наблюдаются пластинки графита, приуроченные, по видимому, к отдельности. $2V = +65^\circ$; $cN_g = 38-36^\circ$; $N'_g = 1,705$, $N'_p = 1,682$. Возможно, что пониженное значение cN_g связано с присутствием в пироксене жадеитового компонента.

Кристаллы алмаза исследуются и будут описаны особо. Здесь отметим лишь, что они являются плоскогранными октаэдрами груболаминарного строения.

После описания ксенолита алмазоносного эклогита в 1899 г. (4) проблема связи алмазов с включениями эклогита в кимберлитах широко обсуждалась в литературе (5, 6). Однако, несмотря на тщательные поиски, обычно удавалось найти лишь отдельные сростки кристаллов алмаза с минералами эклогита, поэтому наш типичный ксенолит эклогита с большим количеством видимых алмазов заслуживает тщательного изучения.

Отдельные углубления, оставшиеся от выпавших кристаллов алмаза, наблюдались на сглаженной поверхности ксенолита, но признаков зонального распределения алмазов не отмечено, и очевидно, что они образовались в породе до ее захвата кимберлитовой магмой.

Наряду с алмазами в ксенолите присутствует графит, но пока не найдено определенных признаков, которые позволили бы однозначно определить последовательность кристаллизации этих минералов. По наблюдениям В. Барташинского, в алмазах ксенолита кое-где наблюдаются следы графитизации. Однако это может быть и графит второй генерации, образовавшийся даже после попадания ксенолита в кимберлитовую магму, одновременно с чешуйками графита в алмазах кимберлита (1), после того как при поднятии магмы (еще до образования трубок) давление опустилось несколько ниже кривой равновесия графит — алмаз.

Большой интерес вызывает вопрос происхождения самого эклогита. Установлено, что в кимберлитах Якутии имеются по крайней мере два типа включений с характерным для эклогита парагенезисом минералов — пирроп-альмандинового граната с моноклинным пироксеном. Первый тип уже подробно описан в литературе (1). Это своеобразные кристаллические сланцы, в которых наряду с гранатом и моноклинным пироксеном (типичный парагенезис эклогитов, устойчивый, очевидно, лишь при высоких давлениях) обычно присутствует кислый плагиоклаз, а также скаполит, хотя имеются все переходы и к бесполевошпатовым эклогитам. Если характерной особенностью эклогита считать полное отсутствие плагиоклаза (2), что, по нашему мнению, неправильно, такая порода должна быть названа гнейсом переходного к эклогитам типа, как это и сделано для упомянутой породы из Ганы. Напомним, что в Якутии были установлены (7) ксенолиты промежуточного характера между такими «плагиоклазовыми эклогитами» и гиперстеновыми кристаллическими сланцами, типичными для архейского фундамента. В таких породах мы видим наряду с остатками гиперстена развитие парагенезиса граната с моноклинным пироксеном, т. е. своеобразную эклогитизацию. Это позволяет предполагать, что указанные включения захвачены из кристаллического основания, в котором среди гиперстеновых гнейсов развиваются линзы эклогитизированных кристаллических сланцев.

Другой тип эклогитовых ксенолитов, более детально изученный в последнее время, характеризуется не только отсутствием плагиоклаза, но и иным характером граната. Гранат здесь содержит гораздо меньше альмандинового компонента и богат окисью хрома. Этот гранат совершенно сходен с гранатом из перидотитовых включений кимберлитов, причем были найдены включения, в которых наблюдается переслаивание перидотитов и типичных эклогитов. Такие эклогиты неизвестны среди пород Харья Сибиря и принесены кимберлитовой магмой, очевидно, с больших глубин, вероятно из тех участков земной коры, где эта магма образовалась.

Описанный эклогит с алмазами по гранату подобен эклогитовым породам первого типа и эклогитам метаморфических комплексов вообще и резко отличается от эклогитов второго типа. По железистости фемических минералов описанный эклогит по существу не относится к типу включений, родственных кимберлитам.

Присутствие в ксенолите эклогита алмазов заставляет предполагать, что несмотря на указанное сходство, данная порода образовалась при более высоких давлениях, чем те, которые достигаются (до 20 000 атм.) при обычном метаморфизме, и принесена магмой также с больших глубин, хотя и с более высокого уровня, чем гранатовые перидотиты. Однако этот вывод требует проверки, в частности путем всестороннего изучения пород эклогитовой фации.

Захват кимберлитовой магмой ксенолитов алмазоносных эклогитов отнюдь не дает права говорить о том, что все алмазы в кимберлитах являются ксеногенными. Кристаллизация алмазов в кимберлитовой магме или, во всяком случае, генетическая связь с этой магмой сейчас является несомненной, причем одним из доказательств этого являются включения в алмазах идиоморфных кристаллов оливина (¹).

Амакинская экспедиция
Министерства геологии и охраны недр СССР

Поступило
26 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Бобриневич, М. Н. Бондаренко, М. А. Гневушев и др., Алмазы Сибири, М., 1957. ² В. J. Skinner, Am. Mineralogist, 41, № 5—6 (1956). ³ O. Krogg, W. Q. Kennedy, Mineral. Mag., 31, № 241 (1958). ⁴ T. G. Bonney, Geol. Mag., 6, 228, 309, 431 (1899). ⁵ A. F. Williams, The Genesis of the Diamond, 1—2, London, 1932. ⁶ В. С. Соболев, Геология месторождений алмазов Африки, Австралии, острова Борнео и Северной Америки, М., 1951. ⁷ А. П. Бобриневич, В. С. Соболев, Зап. Всесоюз. минерал. общ., 86, в. 1 (1957).

А. И. КОМКОВ

О МИНЕРАЛАХ СЕРИЙ ЭВКСЕНИТ-ПОЛИКРАЗА И ПРИОРИТ-БЛОМСТРАНДИНА

(Представлено академиком А. А. Полкановым 29 XI 1958)

Минералы серий эвксенит-поликраза и приорит-бломстрандина являются титано-ниобатами иттрия (Y) и редких земель (TR). Часть Y может быть замещена U, Th, Ca, Fe. В эвксените и приорите Nb преобладает над Ti, в поликразе и бломстрандине — наоборот. К серии приорит-бломстрандин относят ^(1,2) также эшинит, который является церовым (Ce) аналогом приорита. Некоторые исследователи ^(3,4) рассматривают эшинит как крайний член серии эшинит-приорита. В этом случае бломстрандин считается синонимом приорита.

Химический состав минералов серий эвксенит-поликраза и приорит-бломстрандина укладывается в формулу AB_2X , (где $A = Y, TR, Ga, U, Th, Fe^{2+}$; $B = Nb, Ti, Ta$; $X = O, OH$). По ряду физических свойств минералы указанных серий также очень близки между собой и основным критерием, положенным в основу их разделения является отношение кристаллографических осей. По морфологическим данным было найдено ⁽⁵⁾, что эвксенит относится к ромбической сингонии и имеет отношение осей $a : b : c = 0,3789 : 1 : 0,3527$, в то время как приорит также является ромбическим, но имеет отношение осей $a : b : c = 0,4746 : 1 : 0,6673$.

Однако если изменить установку кристаллов приорита, то для него можно получить отношение осей, близкое к отношению осей эвксенита ⁽¹⁾.

Поэтому некоторые исследователи ^(6,11) считают целесообразным объединить минералы серий эвксенит — поликраз и серии приорит — бломстрандин в одну серию. Необходимо было выяснить, являются ли различные формы кристаллов и связанные с ними различные отношения осей для минералов рассматриваемых серий отражением их структурного различия, или же наблюдаемые различия форм кристаллов носят не принципиальный характер и обусловлены какими-либо случайными факторами.

Несмотря на широкое распространение указанных минералов в природе, они до сих пор в структурном отношении изучены очень мало. Это связано с тем, что они встречаются в природе преимущественно в метамиктном состоянии и их структурные исследования удастся произвести лишь после нагревания. Нагревание метамиктных минералов, как правило, приводит к образованию мелкокристаллических агрегатов, рентгеновское изучение которых возможно лишь методом Дебая.

Р. Арнотт ⁽⁷⁾, на основании индирования дебаеграммы нагретого до 1000° образца эвксенита, нашел для него параметры элементарной ячейки и пространственную группу. Но И. Берман ⁽⁸⁾ подвергает сомнению правильность этого индирования, и приводит для эвксенита, прокаленного при разных температурах, три различные дебаеграммы, указывая при этом, что все попытки индировать эти дебаеграммы не увенчались успехом. Дебаеграммы минералов рассматриваемых серий приводятся и другими авторами ^(1,2,9). Однако вопрос о размерах элементарных ячеек и о пространственных группах минералов указанных серий оставался до сих пор нерешенным.

Е. И. Нефедовым (¹⁰) был обнаружен минерал, который на основании спектрального анализа можно было считать титано-ниобатом Y и Ca. Этот минерал был оптически анизотропен и обнаружил рентгеновскую дифракцию в исходном состоянии, его дебаеграмма была близка к дебаеграмме приведенной в (⁷) для эвксенита, и к одной из дебаегграмм, приведенных в (¹) (образец № 1), для приоритов. Следовательно, этот минерал может быть принят как за эвксенит, так и за приорит.

Исследование минерала методами Лауэ и вращения показало, что он относится к ромбической сингонии и имеет параметры ячейки $a = 5,70$ кХ, $b = 14,73$ кХ, $c = 5,18$ кХ; отношение осей $a : b : c = 0,386 : 1 : 0,351$ соответствовало отношению осей, найденному по морфологическим данным (⁵) для эвксенита. Это позволило отнести исследуемый минерал к минералам серии эвксенит-поликраз и сделать заключение, что найденное для эвксенита по морфологическим данным отношение осей соответствует отношению структурных параметров решетки этого минерала.

Для исследования в рентгеновскую лабораторию В. П. Ивановой был передан другой минерал, который, согласно спектральному анализу, содержал главным образом Y, Nb и Ti. Этот минерал также оказался в кристаллическом состоянии и обнаружил дебаеграмму, которая соответствовала как дебаеграмме, приведенной в (⁹) для поликраза, так и дебаегграммам, приведенным в (¹) (образцы №№ 2, 3 табл. 211) для приоритов.

Исследование этого минерала методами Лауэ и вращения показало, что он является ромбическим и имеет параметры элементарной ячейки $a = 5,18$ кХ, $b = 10,89$ кХ, $c = 7,36$ кХ; отношение осей $a : b : c = 0,476 : 1 : 0,676$ соответствовало отношению осей, найденному для приорита по морфологическим данным (⁵). Это позволило отнести исследуемый минерал к минералам серии приорит — блонстрандин и сделать заключение, что найденное для приорита по морфологическим данным отношение осей также соответствует отношению структурных параметров решетки минерала. Таким образом, наблюдаемые у минералов серии эвксенит-поликраз и серии приорит-блонстрандин различные формы кристаллов и связанные с ними различные отношения осей обусловлены структурными особенностями решеток минералов этих серий. Следовательно, эти минеральные серии, несмотря на сходство ряда физических свойств и близость химического состава, могут рассматриваться как самостоятельные.

Проведенные нами исследования показали, что минералы серии эвксенит-поликраз изоструктурны соединению $YNbTiO_6$, относятся к пространственной группе $R_{\text{свп}}$, элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы AB_2X_6 , а минералы серии приорит-блонстрандин изоструктурны соединению $CeNbTiO_6$, относятся к пространственной группе $R_{\text{впм}}$ и содержат в ячейке также четыре формульные единицы AB_2X_6 . При нагревании приорит претерпевает превращение и переходит в эвксенит.

Для выяснения возможности однозначной рентгеновской диагностики минералов рассматриваемых серий метамиктные образцы эвксенитов и приоритов и образец эшинита были прокалены при различных температурах (от 200 до 1200°) в атмосфере воздуха и изучены рентгенографически.

При нагревании до 400° все образцы оставались рентгеноаморфными.

При дальнейшем нагревании метамиктных образцов приорита было обнаружено, что одни из них в интервале температур 450—600° восстанавливают свою дометамиктную структуру, другие обнаруживают дифракционную картину лишь после нагревания их свыше 650°. Дебаеграммы таких образцов соответствовали дебаеграмме кубического кристалла с параметром a , варьирующим для различных образцов от 10,06 до 10,08 кХ.

При нагревании в интервале от 800 до 1200° как одни, так и другие образцы переходили в эвксенит. При этом дебаеграммы некоторых образцов приоритов наряду с линиями эвксенита обнаружили дополнительные линии, индифференцирование которых показало, что они либо соответ-

относились к линиям кубической фазы с параметром решетки a , варьирующим для различных образцов от 10,19 до 10,22 кХ, либо линиям рутила (TiO_2). Отмечались также образцы, содержавшие как одну, так и другую дополнительные фазы.

Пересчет химического состава образцов, дающих дополнительные фазы, на формулу AB_2X_6 показывал, как правило, недостаток катионов группы А, в группе В преобладал Ti, а группа X содержала значительные количества $(\text{OH})^{-1}$.

Образование при нагревании приоритов наряду с эвксенитом дополнительных фаз можно объяснить, по-видимому, тем, что при высоких температурах происходит удаление группы $(\text{OH})^{-1}$ и нарушаются стереохимические соотношения между входящими в состав минералов окислами. При этом некоторые изоморфные примеси в составе приоритов при высоких температурах не входят в решетку эвксенита, но легче образуют совместно с частью Y_2O_3 , Nb_2O_5 и TiO_2 самостоятельное соединение с указанной кубической решеткой, избыточное же количество TiO_2 выделяется в виде рутила.

Исследования показали, что поведение метамиктных приоритов, дающих при нагревании свыше 650° кубическую фазу, аналогично поведению искусственной смеси эквивалентных количеств окислов Y_2O_3 , Nb_2O_5 и 2TiO_2 . При нагревании этой смеси свыше 700° также образуется кубическая фаза с параметром $a = 10,063$ кХ, соответствующая соединению $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, а при нагревании этой смеси при 1100° образуется соединение YNbTiO_6 , имеющее дебаеграмму и параметры элементарной ячейки, близкие к эвксениту и которое можно считать искусственным эвксенитом. Аналогия поведения при нагревании искусственной смеси окислов и указанных метамиктных образцов приорита позволила сделать вывод, что последние находятся, по-видимому, в состоянии полного распада на механическую, тонкодисперсную смесь окислов, а образующаяся при нагревании этих образцов кубическая фаза является результатом промежуточной реакции части окислов, входящих в состав приоритов.

При исследовании метамиктного образца эшинита было обнаружено, что при 700° также образуется промежуточная кубическая фаза с параметром $a = 10,31$ кХ, и лишь при нагревании свыше 1000° восстанавливается дометамиктная структура минерала. При этом образуется соединение, структурное не эвксениту, а приориту. Дебаеграмма и параметры элементарной ячейки восстановленного эшинита оказались близкими к дебаеграмме и параметрам ячейки искусственного соединения CeNbTiO_6 *, которое можно считать искусственным эшинитом.

Исследование имевшихся в нашем распоряжении образцов метамиктного эвксенита показало, что при нагревании их свыше 750° происходило восстановление их дометамиктной структуры без образования отмеченной выше промежуточной кубической фазы. По-видимому, решетка исследованных нами метамиктных образцов эвксенита не находилась в состоянии полного распада, ибо в противном случае поведение образцов было бы, очевидно, аналогично поведению искусственной смеси окислов. Таким образом, на основании изложенного выше можно сделать следующий вывод.

Если минералы серий эвксенит-поликраз и приорит-бломстрандин не претерпели полного метамиктного распада на смесь окислов, то при нагревании они восстанавливают свою дометамиктную структуру и могут быть однозначно диагностированы рентгеновским методом. В случае полного метамиктного распада решеток отличить минералы этих серий по рентгеновским данным не представляется возможным за исключением эшинита, который при температурах свыше 1000° восстанавливает свою дометамиктную структуру независимо от степени распада его решетки.

* Соединение CeNbTiO_6 может быть получено спеканием эквивалентных количеств соответствующих окислов.

Таблица 1

Искусственный эвксенит. (YNbTiO ₆) $a = 5,58$ кХ; $b = 14,62$ кХ; $c = 5,18$ кХ; $a : b : c = 0,381 : 1 : 0,353$			Искусственный эшинит. (CeNbTiO ₆) $a = 5,42$ кХ; $b = 10,97$ кХ; $c = 7,55$ кХ; $a : b : c = 0,494 : 1 : 0,688$			Бломстрандин, прокаленный при 580°. $a = 5,16$ кХ; $b = 10,93$ кХ; $c = 7,38$ кХ; $a : b : c = 0,472 : 1 : 0,674$		
<i>hkl</i>	<i>I</i>	$\frac{d}{n}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$\frac{d}{n}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$\frac{d}{n}$
130	2	3,68	022	2	3,11	022	2	3,05
121	1	3,37	130	8	3,03	180	7	2,96
131	10	3,00	112	10	2,98	112	10	2,89
200	4	2,79	131	2	2,81	131	2	2,75
002, 012	2р*	2,59	200	4	2,70	200, 041	3	2,58
060, 201	3	2,44	041	1	2,62	140	1	2,44
032	2р	2,30	140	1	4,44	103, 042	3	2,23
231	3	2,19	103	2	2,30	—	—	—
132	2р	2,11	042	1	2,25	—	—	—
241	3	2,04	230	1	2,17	—	—	—
144	1	1,975	331	2	2,09	—	—	—
052	1	1,946	222, 150	5	2,05	222	4	1,080
202	5	1,903	151	2	1,967	151	3	1,940
212	1	1,879	133, 240	2	1,935	—	—	—
260	6	1,835	004	4	1,888	004	5	1,846
062	6	1,778	241, 043	2	1,862	241, 243	3	1,821
261, 330	7	1,734	060	1	1,829	060	1	1,767
331	3	1,748	231	2	1,781	231	1	1,767
072	1	1,628	143	2	1,743	—	—	—
123	3	1,610	242	6	1,718	242	6	1,675
252	2	1,588	062	1	1,651	—	—	—
133	4	1,563	134* 330	7	1,603	134	6	1,572
143	1	1,505	153, 162	2	1,581	330	3	1,551
191, 262	8	1,492	252, 322	6	1,560	—	—	—
322	1	1,479	204	3	1,548	252	1	1,520
202, 213	2р	1,460	170	3	1,505	204	6	1,503
322	3	1,435	171	2	1,487	170	3	1,495
272, 400	2р	1,392	172	2	1,399	171	3	1,460
						272	1	1,382

* р — размытая линия.

В табл. 1 приведены дебаграммы искусственного эвксенита (YNbTiO₆), искусственного эшинита (CeNbTiO₆) и образца блонстрандина, прокаленного при 580° в течение 30 мин., имеющего следующий химический состав (в процентах): CaO 3,95; PbO 0,98; MgO 0,14; Fe₂O₃ 5,00; Y₂O₃ 21,90; UO₂ 4,50%; UO₃ 0,92; ThO₂ 4,80; SiO₂ 0,55; Al₂O₃ 0,60; TiO₂ 32,48; Nb₂O₅ 20,61; Ta₂O₅ 2,04; H₂O 2,4.

Дебаграммы получены на Fe-излучении с MnO₂-фильтром в камере $D = 57,3$ мм. Межплоскостные расстояния дебаграмм (d/n) исправлены по особому снимку смеси с NaCl.

Приведенные дебаграммы могут быть использованы при рентгеновской диагностике минералов серий эвксенит-поликраза и приорит-бломстрандина.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
26 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Соболева, И. Л. Пудовкина, Минералы урана, 1957. ² Р. В. Гецева, К. Т. Савельева, Руководство по определению урановых минералов, 1956. ³ А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. ⁴ Дж. Д. Дэна, Э. С. Дэна и др., Система минералогии, 1, 2-й полутом, 1955. ⁵ W. Brögger, Skr. Norske vidensk. akad. Oslo. I kl., 6, 32 (1906). ⁶ O. J. Adamson, Geol. Fören. Forh., 64, 2 (1942). ⁷ R. T. Arnett, Am. Min., 35, 386 (1950). ⁸ J. Bergman, Am. Mineralogist, 40, 805 (1955). ⁹ В. Б. Александров, Тр. Инст. минер., геохим. и кристаллохим. редк. элем. АН СССР, в 1, 1957. ¹⁰ Е. И. Нефедов, Инф. сборн. ВСЕГЕИ, № 3 (1956). ¹¹ В. Б. Александров, Ю. Я. Пятенко, ДАН, 124, 179 (1959).

И. А. ОСТРОВСКИЙ, Г. П. МИШИНА и В. М. ПОВИЛАЙТИС

РТ-ПРОЕКЦИЯ СИСТЕМЫ КРЕМНЕЗЕМ — ВОДА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 30 III 1959)

Система кремнезем — вода является краевой для многих важных для петрологии и минералогии силикатных систем с летучими компонентами. При высоких температурах в этой бинарной системе существуют по крайней мере пять фаз: кристобалит, тридимит, кварц, жидкость и пар. С точки зрения Д. С. Коржинского ⁽¹⁾ такая система является мультисистемой с числом степеней свободы — 1. В общем случае в такой системе должно быть 5 инвариантных точек и 10 моновариантных линий. В данном случае дело упрощается тем, что все кристаллические фазы имеют одинаковый химический состав, и между фазами возможны лишь следующие моновариантные реакции:

- | | |
|------------------------------|-----|
| кристобалит + пар = расплав; | (1) |
| кварц + пар = расплав; | (2) |
| тридимит + пар = расплав; | (3) |
| тридимит = кристобалит; | (4) |
| кристобалит = кварц; | (5) |
| тридимит = кварц. | (6) |

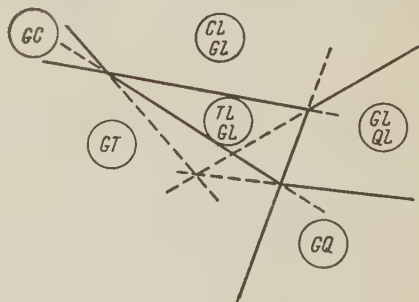


Рис. 1. Схема РТ — диаграммы системы кремнезем — вода. В кружках показаны дивариантные комбинации фаз, стабильные в соответствующих полях диаграммы. Обозначения фаз см. рис. 2

В трех последних равновесиях не принимают участия жидкая и газовая фазы, и, таким образом, эти равновесия являются вырожденными. Это обстоятельство очень упрощает построение принципиальной схемы РТ-диаграммы системы вода — кремнекислота, приведенной на рис. 1. На схеме

все трехфазовые моновариантные равновесия являются стабильными, что согласуется с экспериментом. Вырожденные равновесия в данном случае стабильны по обе стороны от инвариантных точек, и соответствующие кривые переходят друг в друга, не изменяя направление.

Вариант, когда равновесие тридимит + газ = расплав нестабильно, исключается из рассмотрения, так как согласно этому варианту тридимит не может сосуществовать с расплавом. На опыте мы, однако, легко убеждаемся в противном.

Экспериментальная РТ-диаграмма рассматриваемой системы, опубликованная О. Ф. Таттлом и Д. Л. Инглендом ⁽²⁾, осталась незаконченной и не согласуется с теоретической схемой рис. 1. В связи с этим мы осуществили опыты, позволившие внести некоторые уточнения и дополнения. Опыты проводились в запаянных платиновых ампулах в бомбе с внутренним нагревателем под давлением инертного газа. Исходными веществами служили синтетический кристобалит, прокаленная аморфная кремнекислота, природный кварц и иногда синтетический тридимит. Для фиксации фазового состояния применялся метод закалки.

Построенная нами экспериментальная РТ-диаграмма системы SiO_2 — H_2O соответствует теоретической схеме рис. 1 и приведена на рис. 2. Неко-

торые ее особенности новы по существу. Кривая превращения тридимит — кристобалит имеет ясно выраженный отрицательный наклон и ограничивает сверху узкое поле, в котором возможно сосуществование тридимита и расплава. Из инвариантной точки, в которой находятся в равновесии кристобалит, тридимит и кварц, выходит крутая кривая равновесия кристобалит—кварц, прослеженная нами до 1360° , но, по-видимому, продолжающаяся вплоть до температуры плавления кремнезема. Таким образом, ни кристобалит, ни, в особенности, тридимит, не являются устойчивыми при

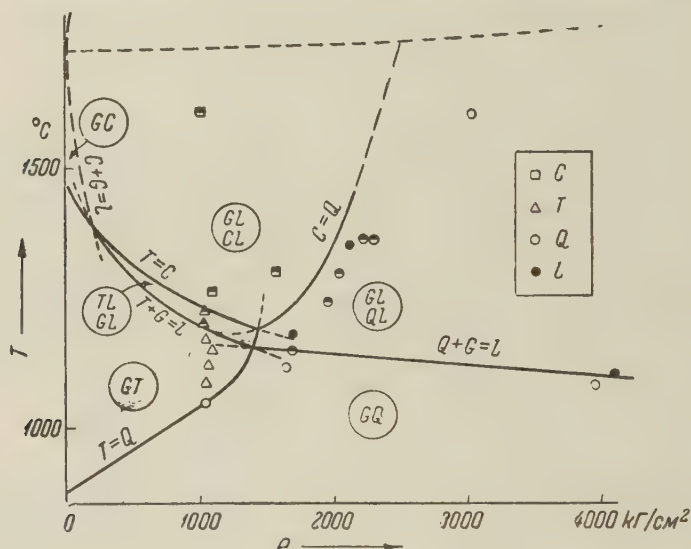


Рис. 2. Экспериментальная PT -диаграмма части системы кремнезем — вода. Обозначения фаз: С — кристобалит; Т — тридимит; Q — кварц; L — расплав; G — пар. В кружках показаны дивариантные комбинации фаз, стабильные в соответствующих полях диаграммы

высоком давлении. С другой стороны, при подходящих концентрационных соотношениях и при высоком давлении кварц оказывается стабильным и, вопреки прежним представлениям, может сосуществовать с расплавом при температурах свыше 1300° . Этот вывод может быть, например, приложен к интрателлурическим вкрапленникам кварца в эффузивах: в глубинных магматических очагах кварц может возникать при температурах значительно выше 870° .

Сопоставляя нашу диаграмму с материалами других исследователей, мы устанавливаем различия в положении общих точек и линий. Так, по нашим данным, инвариантная точка кристобалит + тридимит + кварц лежит при 1190° и 1430 кГ/см^2 , согласно же термодинамическим вычислениям М. А. Мозесмана и К. С. Питцера ⁽³⁾ предполагалось, что она лежит приблизительно при 1420° и 660 атм. Положение равновесия кварца с расплавом и паром на нашей диаграмме проходит на 15° выше, чем указывает Д. Б. Стьюарт ⁽⁴⁾: 1130° при 2000 бар и 1065° при 5000 бар; такое расхождение не выходит за пределы возможных ошибок ($\pm 20^\circ$ и $\pm 50 \text{ кГ/см}^2$).

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии

Поступило
28 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Коржинский, Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов, Изд. АН СССР, 1957. ² O. F. Tuttle, J. L. England, Bull. Geol. Soc. Am., 66, № 1, 149 (1955). ³ M. A. Mosesman, K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc., 63, № 9, 2348 (1941). ⁴ D. B. Stewart, Year Book of Carnegie Inst. of Wash., № 56, 214 (1957).

Н. В. ЛОГВИНЕНКО

О ХАРАКТЕРЕ ИЗМЕНЕНИЙ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПОРОД В ЮГО-ВОСТОЧНОМ СЕКТОРЕ БОЛЬШОГО ДОНБАССА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 21 II 1959)

От Л. С. Темина мной были получены образцы пород Ипатовской опорной скважины. Переданные образцы представлены измененными глинистыми породами (филлитоподобными сланцами) и эффузивами. Образцы собраны из толщи мощностью около 300 м с глубины более 2077 м. Толща сложена главным образом метаморфизованными глинистыми породами, эффузивы составляют всего четыре пласта небольшой мощности. По аналогии с Песчанокопской скважиной возраст пород определяется как каменноугольный. Каменноугольные отложения перекрыты мощной толщей мезозойских и третичных осадков.

Образец № 639 с глубины 2077—2080 м. Порода темно-серого цвета сланцеватой текстуры. При ударе молотком раскалывается на плитки толщиной 2—4 мм. Поверхность плиток ровная и шелковистая, иногда наблюдаются зеркала скольжения. Структура сланцеватая. Минералогический состав: серицит, гидрослюда, мусковит, хлорит, кварц и карбонаты. Основная масса состоит из чешуек серицита и гидрослюда, ориентированных параллельно своим длинными размерами, благодаря чему наблюдается эффект прямого и одновременного угасания. В основной массе равномерно рассеяны линзовидные стяжения, сложенные пакетами мусковита и хлорита*. Пакеты ориентированы под углом 10—80° к направлению сланцеватости. В основной массе встречаются мелкие зерна карбонатов, мелко рассеянный углистый пигмент, линзовидные стяжения кварца мозаичной структуры и секущие жилки кварца. На поверхности минералов основной массы наблюдаются мелкие иголки рутила, иногда зерна апатита и призмочки апатита (рис. 1). Для хлорита из пакетов $N_g \simeq N_m = 1,615—1,620$, $N_p = 1,607—1,611$, двупреломление низкое, удлинение положительное, угасание прямое. Для мусковита из пакетов $N_g \simeq N_m = 1,615—1,594$, $N_p = 1,580—1,570$, $2V$ — небольшой, удлинение положительное, угасание прямое. Для гидрослюда основной массы $N_g = 1,588—1,585$, $N_p < 1,560$, удлинение положительное, угасание погити прямое. Гидрослюдисто-серицито-хлоритовый состав основной массы подтверждают и кривые нагревания (см. рис. 3).

Образец № 637 с глубины 2189 м. Филлитоподобный сланец, подобный предыдущему. Отличие его от описанного выше заключается в наличии микроскладчатости (плёчатости), наблюдаемой в шлифе, клинажа разрыва и большого количества линзовидных стяжений и жилок мозаичного кварца.

Образец № 635 с глубины 2248 м. Эффузивная порода порфировой структуры (порфирит). Порфировые вкрапленники представлены

* Образование пакетов мусковита и хлорита, возможно, происходило в результате изменения биотита, скопления которого располагались вдоль плоскостей напластования (?). Остатки кластического биотита не обнаружены.

олигоклаз-андезином, слегка или весьма сильно серицитизированным. Основная масса состоит из плагиоклаза № 20—25 и биотита. Структура основной массы диабазовая. Порода сильно изменена — карбонатизирована и пиритизирована.

Образец № 634 с глубины 2223 м и образец № 632 с глубины 2303 м. Переслаивание глинистой породы с алевролитом

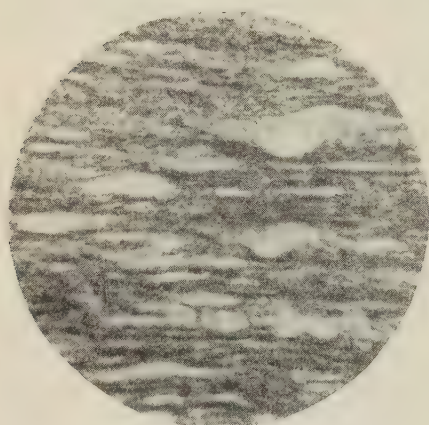


Рис. 1. Образец № 639. 100× при 1 никеле

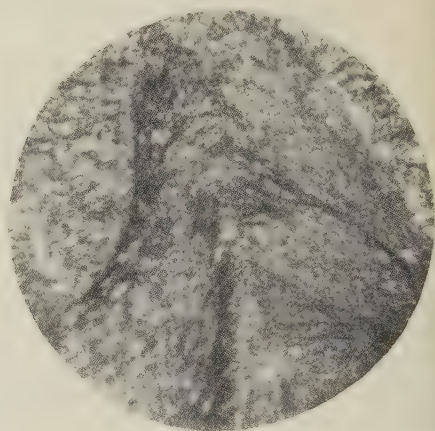


Рис. 2. Образец № 634. 40× при 1 никеле

и песчаникам: в шлифе № 632 наблюдается переслаивание, а в шлифе № 634 только контакт глинистой и песчаной породы. Глинистая порода превратилась в филлитоподобный сланец, песчаная — в песчаник-кварцит. В обоих шлифах наблюдается интенсивная микроскладчатость и обилие се-

кущих кварцевых, кварцево-кальцитовых и кальцитовых жилков (рис. 2).

Образец № 633 с глубины 2271 м и образец № 631 с глубины 2323 м. Эффузивная порода порфировой структуры. Порфировые включения представлены альбитом и альбит-олигоклазом, кварцем, редко биотитом. Основная масса состоит главным образом из микроритов полевых шпатов и кварца. Порода сильно изменена — карбонатизирована и пиритизирована. Иногда встречаются пустоты и миндалины, выполненные халцедоном, почти полностью замещенным вто-

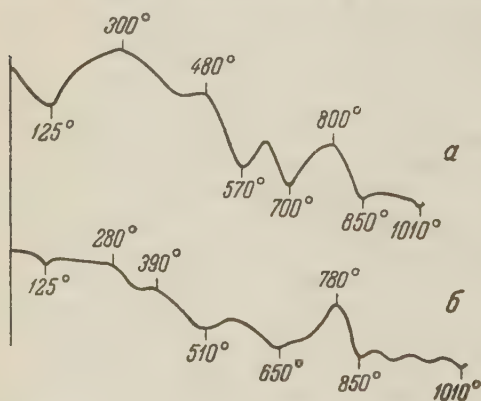


Рис. 3. Кривые нагревания образцов № № 637 (а) и 639 (б). Навеска 2 г. Скорость нагрева 10 град/мин

ричным кварцем. Описанные образцы эффузивов относятся к кварцевым порфирам, аналогичным эффузивным породам, широко распространенным в среднем карбоне Северного Кавказа.

Изученные породы, как это видно из описания, подвергались сильным изменениям под воздействием статического и динамического давления, а также метасоматоза, в результате чего они превратились в метаморфизованные осадочные породы, стоящие на грани между породами осадочными и метаморфическими.

Как было установлено нами ранее (2-4), степень изменения каменноугольных пород в эпигенезе на территории Большого Донбасса постепенно уве-

чивается с северо-запада на юго-восток, достигая максимума в антрацитовых районах юго-восточной окраины Донбасса. Каменноугольные отложения антрацитовых районов Донбасса находятся на стадии начального метаморфизма. В совместной работе с А. Г. Коссовской и В. Д. Шутовым⁽¹⁾, посвященной стадиям осадочного породообразования, стадия начального метаморфизма или метабазиса подразделена нами на ранний и поздний метабазис. Начальный метаморфизм в Донбассе соответствует раннему метабазису. Более глубокие изменения осадочных пород — поздний метабазис — отмечены в пермских отложениях Верхоянья⁽²⁾.

Каменноугольные породы Ипатовской опорной скважины достигли той же ступени изменения, что и пермские отложения Верхоянья.

Таким образом, в пределах Большого Донбасса наблюдаются все перемены от пород неизмененных или слабо измененных (зона нормального или начального метабазиса в Днепро-Донецкой впадине, Преддонецком бассейне и на западной, северо-западной и северной окраине Донбасса — область развития длиннопламенных и газовых углей), через умеренно измененные породы (зона прогрессивного или глубинного метабазиса в Донецком бассейне на территории развития спекающихся углей), сильно измененные породы (зона начального метаморфизма или раннего метабазиса в Донецком бассейне на территории развития тощих и антрацитовых углей) до очень сильно измененных пород (зона начального метаморфизма или позднего метабазиса в юго-восточном секторе Большого Донбасса — Ипатовская опорная скважина).

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
21 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Г. Коссовская, Н. В. Логвиненко, В. Д. Шутов, ДАН, **116**, № 2 (1957). ² Н. В. Логвиненко, ДАН, **106**, № 5 (1956). ³ Н. В. Логвиненко, Зап. Геол. факульт. Харьк. гос. ун-в., **13** (1956). ⁴ Н. В. Логвиненко, Изв. АН СССР, сер. геол., № 7 (1957).

К. К. ВОТИНЦЕВ и Н. В. ВЕРБОЛОВА

О ВЛИЯНИИ СГОННО-НАГОННЫХ ЯВЛЕНИЙ И ВНУТРЕННИХ ВОЛН НА ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОЗЕРА БАЙКАЛ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 21 XI 1958)

Продолжаемое в последние годы Байкальской лимнологической станцией Академии наук СССР изучение температурного режима озера Байкал в районе пос. Лиственничного позволило вскрыть наличие здесь быстрых и подчас весьма значительных изменений температуры в верхнем 150-метровом слое воды, вызываемых сгонно-нагонными явлениями и внутренними волнами⁽¹⁾. Особенно резкие изменения температуры воды отмечаются на поверхности озера в период его максимального прогрева (август). В это время нередко на протяжении 1—2 суток, а иногда даже в течение нескольких часов, температура воды озера изменяется на 7—8°.

Понятно, что динамика водных масс озера должна сказываться не только на температурном, но и на химическом режиме последнего.

Желая выяснить, какое влияние оказывает динамика водных масс озера Байкал на его гидрохимический режим, мы летом 1957 г. провели ряд наблюдений над суточными изменениями некоторых компонентов в верхнем 50-метровом слое воды озера. Пробы воды отбирались в открытом озере в 6—8 км от берега, близ пос. Лиственничного, в пункте постоянных гидрологических наблюдений, 8 раз в сутки. В воде определялось содержание растворенного кислорода (методом Винклера), свободной CO_2 (титрованием 100 мл воды 1/50 N раствором едкого натра) и нитратного азота (методом Гранвальда и Ляжу). Выбор указанных компонентов был обусловлен желанием установить возможное влияние динамики водных масс озера на суточные (на примере кислорода и свободной CO_2) и сезонные (на примере нитратного азота) изменения химизма вод.

Всего проведено три серии наблюдений, из них две многосуточных.

I серия наблюдений проведена в период окончания весенней гомотермии с 11 час. утра 4 VII до 17 час. дня 7 VII, при пасмурной погоде со слабым ветром переменных направлений и легкой волне в 1—2 балла.

Вертикальная стратификация температуры в период наблюдений была крайне незначительной, не превышая в верхней 50-метровой зоне глубины 1°; чаще амплитуда изменений температуры с глубиной лежала в пределах 0,4—0,6°.

Распределение нитратного азота по вертикали было практически однородным: содержание его изменялось в пределах от 63 до 72 мг/м³. Содержание растворенного кислорода и свободной CO_2 также испытывало лишь относительно небольшие и незакономерные изменения как по вертикали, так и во времени. Правильного суточного хода обоих компонентов отметить не удалось.

II серия наблюдений была проведена в период максимального прогрева вод озера с 8 час. утра 3 VIII до 8 час. утра 7 VIII. В течение всего периода наблюдений стояла также пасмурная погода со слабым (0,9—3,1 м/сек) ветром переменных направлений, вызывавшим лишь легкое волнение на озере.

Амплитуда изменений температуры воды по вертикали в пределах верхнего 50-метрового слоя глубин достигала в это время $8,8^\circ$ (на поверхности — максимум $12,7^\circ$, на глубине 50 м — минимум $3,9^\circ$). Значительные изменения испытывала температура и во времени (рис. 1).

Рассматривая положение отдельных изотерм (рис. 1), легко видеть, что их простираие по вертикали возрастает с глубиной. Если изотерма 12° ограничивается областью глубин 0—2,5 м, изотерма 10° — областью глубин до 8,7 м, то изотерма 5° охватывает уже глубины от 17,5 до 45 м, т. е. распространяется в слое воды мощностью 22 м.

Следует отметить почти полное совпадение общего хода всех изотерм по времени и глубине: поднятие и опускание отдельных изотерм совпадает во времени. Большие изменения по вертикали и во времени претерпевало в период исследований и содержание нитратного азота (рис. 1). Так, в поверхностном слое воды содержание его изменялось в пределах 14—45 мг/м^3 , на глубине 5 м 14—68 мг/м^3 , на глубине 10 м 32—81 мг/м^3 , на глубине 25 м 40—85 мг/м^3 и на глубине 50 м 50—90 мг/м^3 . Необходимо отметить, что несмотря на значительные изменения содержания нитратного азота во времени на всех исследованных глубинах его вертикальная стратификация оставалась постоянной: содержание всегда возрастало с глубиной.

Из сравнения рис. 1 и 2 ясно видно, что общий характер изоплет нитратного азота весьма похож на характер изотерм. Их наибольшие поднятия и опускания в значительной мере совпадают. Как и у изотерм, у изоплет нитратного азота возрастает с глубиной простираие по вертикали.

Сравнивая амплитуду вертикального простираия изоплет нитратного азота с таковой соответствующих изотерм, легко заметить и их существенные различия, а именно значительно больший размах простираия изоплет нитратного азота. Действительно, если максимальная амплитуда изменений пространственного расположения изотерм достигает 20—22 м, то соответствующая амплитуда изоплет нитратного азота составляет уже 45—47 м. Объяснить наблюдаемые различия только вертикальным перемещением водных масс вряд ли возможно. Вероятно, они обусловлены одновременным воздействием вертикального и горизонтального переноса воды, на что косвенно указывает горизонтальная неоднородность распределения нитратного азота в том же районе в конце июля — августа 1957 г., отчетливо выявляющаяся на поперечных гидрохимических профилях (табл. 1).

Аналогичной была картина пространственного распределения кислорода во времени, при выражении содержания последнего в процентах насыщения. Общий характер изооксиген и изменения амплитуды их простираия с глубиной хорошо согласуются с характером соответствующих изоплет нитратного азота и изотерм (рис. 2). Однако эта общность резко нарушается, если при построении кривых выразить содержание кислорода в абсолютных величинах. В этом случае часть изооксиген принимает форму замкнутых циклов, пространственное расположение которых во времени уже не согласуется с таковым изоплет нитратного азота и изотермами.

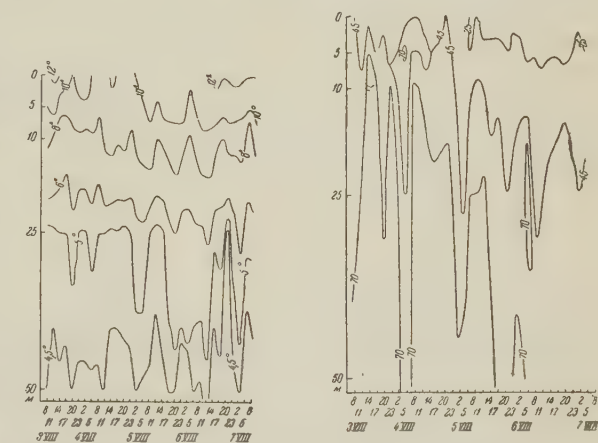


Рис. 1. Распределение температур (слева) и нитратного азота (справа) в толще вод оз. Байкал 3—7 VII 1957 г.

Вертикальное и горизонтальное распределение нитратного азота в водах оз. Байкал на профиле мыс Березовый — ст. Танхой в июле-августе 1957 г. (в мг/м^3)

Дата исследования	Глубина, м	В 1,5 км от мыса Березового	В 7,5 км от мыса Березового	В 15 км от мыса Березового	Дата исследования	Глубина, м	В 1,5 км от мыса Березового	В 7,5 км от мыса Березового	В 15 км от мыса Березового
24 VII	0	81	90	54	14 VIII	0	25	29	27
	5	95	90	56		5	27	36	27
	10	95	90	95		10	27	36	27
	25	95	72	95		25	36	36	27
	50	95	95	95		50	38	36	65
1 VIII	0	54	54	40	20 VIII	0	0	0	0
	5	54	54	40		5	0	0	0
	10	68	58	45		10	0	0	0
	25	77	63	72		25	0	25	36
	50	77	63	72		50	54	68	68

Необходимо отметить, что правильного суточного хода кислорода в период наших исследований в августе обнаружить не удалось.

Изменения содержания свободной CO_2 согласуются с изотермами лишь частично (рис. 2). Так, если в 11 час. утра 4 VIII на глубине 10 м изоплета свободной CO_2 приблизительно повторяет ход соответствующей изотермы, то на глубине 50 м обе кривые находятся в противофазе. В 11 час. утра 5 VIII

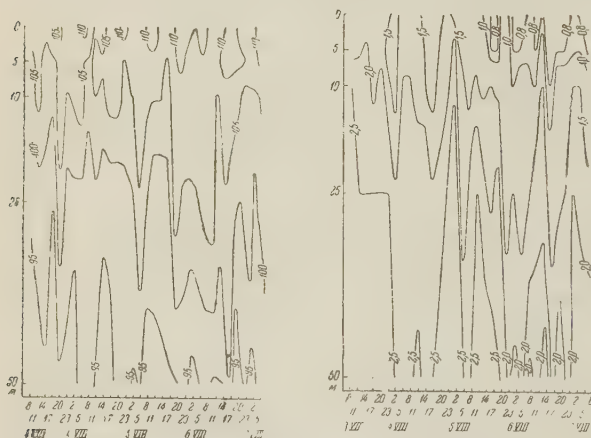


Рис. 2. Распределение растворенного кислорода (слева) и свободной CO_2 (справа) в толще вод оз. Байкал 3—7 VIII 1957 г.

рассматриваемые кривые оказываются аналогичными на всех глубинах и т. д. Наибольшие расхождения в общем характере кривых наблюдаются в верхних слоях воды, с глубиной эти изменения несколько упорядочиваются.

III серия наблюдений, проведенная с 11 час. утра 6 IX до 11 час. утра 7 IX и прерванная в дальнейшем в связи со штормовой погодой, дала результаты, очень близкие к августовской (II) серии. Следует лишь отметить, что содержание нитратного азота в верхних слоях воды Байкала упало в этот период до аналитического нуля. В небольших количествах (20—25 мг/м^3) нитратный азот обнаруживался лишь с глубины около 50 м (наблюдения в сентябре охватывали область глубин до 100 м).

Хотя проведенные исследования еще малочисленны, тем не менее они дают возможность сделать некоторые небезынтересные выводы. Было установлено, что в Байкале действительно имеют место резкие изменения содержания в воде отдельных компонентов на протяжении короткого промежутка времени, в частности периодически повторяющееся повышение концентрации нитратного азота в верхних слоях воды, сопровождающееся некоторым понижением насыщения воды растворенным кислородом. При этом содержание нитратного азота изменяется иногда в 2 и даже в 3 раза на протяжении суток. В. И. Верболов⁽¹⁾ полагает, что эти периодически

повторяющиеся изменения температуры воды и химических факторов есть следствие возникающей в Байкале поперечной внутренней геострофической сейши. Обстоятельство это заставляет с особой осторожностью подходить к характеристике сезонных изменений в содержании биогенных элементов, органического вещества, растворенных газов и некоторых других компонентов в водах Байкала и делает понятными все те отклонения от общего закономерного сезонного изменения отдельных компонентов в водах озера, которые часто имеют здесь место.

Предполагая, что наиболее правильные данные о сезонных изменениях содержания того или иного компонента можно получить по среднесуточным величинам его содержания на данном горизонте, мы провели соответствующие расчеты среднесуточного содержания нитратного азота в серии 3—7 VIII (II серия) (табл. 2).

Легко видеть, что в верхних слоях воды до глубины 25 м в период наших наблюдений происходило быстрое падение содержания нитратного азота. На глубинах 25—50 м содержание его оставалось более стабильным, хотя и здесь произошло некоторое падение. Вероятнее всего, значительное падение содержания нитратного азота в верхних слоях воды обусловлено потреблением его фитопланктоном. Это подтверждается также дальнейшим снижением его содержания вплоть до аналитического нуля в верхнем 10-метровом слое воды уже к 20 VIII (см. табл. 1). Относительная стабильность среднесуточных величин содержания нитратного азота на глубинах свыше 25 м, а также правильное последовательное падение его содержания во времени на глубинах 0—10 м, говорят о том, что среднесуточные величины содержания данного компонента действительно более достоверно отражают сезонный ход его в водах озера, нежели однократные в течение суток определения, проводимые даже в одни и те же часы суток.

Что касается кислорода и свободной CO_2 , то их динамика благодаря постоянному влиянию биологических и биохимических процессов, протекающих в толще вод озера (фотосинтез, дыхание и пр.), а также газообмену водоема с атмосферой оказывается более сложной.

Наши исследования, по существу, являются первой попыткой проведения непрерывных наблюдений над суточными изменениями отдельных компонентов в водах оз. Байкал в течение нескольких суток подряд. Они ограничиваются лишь небольшим районом озера, непосредственно примыкающим к Листвениченскому заливу, имеющему некоторую специфичность гидрохимического режима. В литературе мы не встречали аналогичных исследований, проведенных на других озерах. Тем не менее можно предполагать, что влияние сгонно-нагонных явлений и внутренних волн на гидрохимический режим водоемов широко распространено, по крайней мере на крупных озерах, и Байкал не представляет в этом отношении исключения.

Байкальская лимнологическая станция
Восточно-Сибирского филиала Академии наук СССР

Поступило
16 XI 1958

Таблица 2

Среднесуточные величины содержания нитратного азота в водах оз. Байкал в районе пос. Лиственичного 3—7 VIII 1957 г. (в мг/м^3)

Дата	Глубины				
	0 м	5 м	10 м	25 м	50 м
3 VIII	36	47	59	63	74
4 VIII	34	42	52	70	79
5 VIII	18	25	39	61	70
6 VIII	14	18	36	52	61
7 VIII	12	18	36	52	61

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Верболов, Влияние сгонно-нагонных явлений и внутренних волн на распределение температуры воды в Байкале. Тез. докл. на Третьем всесоюз. гидрологич. съезде, 1957.

К. Е. ГИНЗБУРГ

О ПОГЛОЩЕНИИ ФОСФОРА ГИДРАТАМИ ОКИСЕЙ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ И ПОЧВАМИ

(Представлено академиком И. В. Тюриным 19 XI 1958)

Для определения подвижных фосфатов почвы широко применяются вытяжки со слабыми кислотами. Однако в процессе приготовления вытяжки часто происходит вторичное поглощение фосфатов твердой фазой почвы. Ряд исследователей для предотвращения вторичного поглощения фосфора предлагали вводить в вытяжку ортооксихинолин, селенистую кислоту, фульвокислоту и другие вещества, способные образовывать нерастворимые соединения или комплексы с гидратами полуторных окислов железа, алюминия, марганца и др., подавляя таким образом их способность к поглощению перешедшего в раствор фосфора (¹, ³, ⁵⁻⁹). Феррари (⁴) для этой цели рекомендовал переходящий в раствор в процессе экстракции фосфор связывать в комплекс, в виде синей фосфорно-молибденовой гетерополи-кислоты.

В настоящей работе изучалась способность ряда реагентов предотвращать поглощение фосфора гидратами окисей железа, алюминия и почвами.

1 серия опытов. Навески $R(OH)_3$ по 1 г и почвенных образцов по 2 г помещались в колбы Эрленмейера на 50—100 мл; к ним добавлялось по 20 мл растворов различных реактивов, причем в тех вариантах опыта, где применялось одновременно два реактива, брали 15 мл ацетатного буферного раствора (или другого реактива) и по 5 мл 5% молибденовокислого аммония или 0,1% алюминона. Смесь 1 час взбалтывалась, 10 час. настаивалась; после этого в каждую колбочку приливалось по 5 мл меченного P^{32} раствора монокальцийфосфата, из такого расчета, чтобы внесенное количество фосфора почти полностью поглощалось сорбентом; при этом на 100 г препаратов и почв добавлялось к $Fe(OH)_3$ 500 мг P_2O_5 ; к $Al(OH)_3$ 50 мг P_2O_5 ; к чернозему и дерново-подзолистой почве 40 мг P_2O_5 ; к краснозему 135 мг P_2O_5 . Смесь повторно взбалтывалась в течение 6 час. и настаивалась в течение 40 час.; затем фильтровалась через двойной фильтр с синей обмоткой или через мембранный фильтр. Измерение активности фильтрата проводилось на установке Б, счетчиком АС-2.

Количество поглощенного фосфора вычислялось по разности между активностью исходного раствора фосфата и равновесного.

Результаты опытов с $R(OH)_3$ представлены в табл. 1, для почв — в табл. 2.

Предварительная обработка $Fe(OH)_3$ различными реактивами, в том числе и $K_4[Fe(CN)_6]$, во всех случаях, кроме вариантов с добавлением молибденовокислого аммония, не привела к уменьшению поглощения им фосфора. В присутствии же раствора молибденовокислого аммония поглощение фосфора $Fe(OH)_3$ снизилось со 100 до 2—5%.

Предварительная обработка $Al(OH)_3$ различными реактивами в ряде случаев заметно снизила поглощение им фосфора: на 30—40% в присутствии трилона Б и гумата Na, на 73% в присутствии 0,1 N раствора NH_4F и на 90% в присутствии растворов, содержащих соль молибденовокислого аммония. Добавление раствора алюминона для предотвращения сорбции

Таблица 1

Поглощение фосфора препаратами $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в присутствии растворов различных реагентов

Добавленный реагент	P_2O_5 , поглощ. сорбентами, в % к внес. колич.	
	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Вода, pH 5,8	100,0	100,0
Гумат Na (350 мг С на 100 г препарата), pH 7,3	97,5	61,5
0,1 N NH_4F , pH 4,8	99,3	69,5
0,1 N NH_4F , pH 6,3	99,7	27,6
10% $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, pH 6,0	98,6	48,7
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, pH 4,9	99,7	85,5
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa} + 0,1\%$ алюминона, pH 4,9	100,0	80,0
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa} + 5\%$ $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, pH 4,9	5,3	11,2
0,5 N CH_3COOH , pH 2,5	100,0	98,7
0,5 N $\text{CH}_3\text{COOH} + 5\%$ $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, pH 2,6	2,4	9,2
5% $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, pH 5,6	13,0	22,6

Таблица 2

Поглощение фосфора почвами в присутствии растворов различных реагентов

Добавленный реагент	P_2O_5 , поглощ. сорбентами, в % к внес. колич.		
	чернозем обыкновенный (Воронежск. обл., Каменная степь)	дерново-подзолистая среднесуглинистая (Московск. обл., Долгопрудная)	краснозем (ГрузССР, Анасеули)
Вода, pH 5,8	79,2	83,6	98,9
0,1 N NH_4F , pH 6,3	Нет данных	48,8	57,8
10% $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, pH 6,0	80,5	86,4	96,7
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, pH 4,9	Нет данных	82,8	94,2
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa} + 0,1\%$ алюминона, pH 4,9	58,5	67,9	93,4
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa} + 5\%$ $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, pH 4,9	13,5	12,4	22,7
Вода + 5% $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, pH 5,8	Нет данных	10,3	30,7

фосфора гидроокисью алюминия оказалось малоэффективным. Таким образом, с помощью растворов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и алюминона в условиях опыта не удалось разграничить участие $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ в поглощении фосфора почвой. Однако для этой цели оказался пригодным раствор фтористого аммония, в присутствии которого $\text{Fe}(\text{OH})_3$ не снизил своей способности поглощать фосфор, тогда как сорбция фосфора $\text{Al}(\text{OH})_3$ значительно упала (со 100 до 27 %).

Данные табл. 2 показывают, что в присутствии 0,1 N раствора NH_4F поглощение фосфора как дерново-подзолистой почвой, так и красноземом уменьшилось примерно на 40 %. Поглощение фосфора почвами в присутствии раствора молибденовокислого аммония значительно уменьшилось: на черноземной и дерново-подзолистой почвах с 80 до 10—13 %; на красноземе с 99 до 23—30 %.

II серия опытов. Навески $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ по 5 г каждая и почв по 25 г помещались в колбы Эрленмейера на 100—250 мл; к $\text{R}(\text{OH})_3$ приливалось 50 мл, а к почвам 100 мл меченого раствора монокальцийфосфата, содержащего такое количество фосфора, которое почти полностью сорбировалось бы. Исходя из этого на 100 г препаратов и почв добавлялось: для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 1094 мг P_2O_5 ; для $\text{Al}(\text{OH})_3$ 145 мг P_2O_5 ; к краснозему 218 мг P_2O_5 ; к дерново-подзолистой почве 64 г P_2O_5 . Полученная смесь взбалтывалась на ротаторе в течение 8 час., настаивалась в течение 48 час.,

а затем фильтровалась. В фильтрате определялось содержание общего фосфора колориметрически и меченого радиометрически. По разности между содержанием общего фосфора в миллиграммах P_2O_5 или меченого фосфора в импульсах в минуту в исходном и равновесном растворах вычислялось количество поглощенного фосфора. Данные по сорбции фосфора почвами, полученные с помощью указанных двух методов, хорошо между собой совпали; следовательно, в условиях опыта не было заметного вытеснения фосфора из почвы.

В пересчете на 100 г сорбентов $Fe(OH)_3$ и красноземная почва сорбировали все количество добавленного фосфора; $Al(OH)_3$ 121 мг P_2O_5 (87%); дерново-подзолистая почва 59 мг P_2O_5 (93%).

Обогащенные фосфором препараты и почвы отмывались на воронке 96° этиловым спиртом от избытка фосфата, просушивались на воздухе, затем тщательно растирались до однородного порошка. После этого навески $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$, по 0,5 г каждая, и почв, по 2 г, помещались в колбочки Эрленмейера на 50—100 мл; к ним добавлялось по 25 мл растворов различных реактивов для вытеснения сорбированного фосфора; полученная смесь 6 час. взбалтывалась, 40 час. настаивалась и затем фильтровалась через двойные фильтры с синей обмоткой или через мембранные фильтры, после чего производилось измерение активности фильтрата. Результаты анализов представлены для $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ в табл. 3, а для почв — в табл. 4.

Таблица 3

Вытеснение фосфора, сорбированного препаратами $R(OH)_3$, растворами различных реагентов

Вытеснители	P_2O_5 , переш. в раств. в % к сорбир. колич.	
	$Fe(OH)_3$	$Al(OH)_3$
Вода, pH 5,8	0,2	2,1
0,1 N NH_4F , pH 6,3	2,7	50,5
5% трилон Б, pH 4,8	6,6	23,1
Гумат Na (8500 мг С на 100 г препарата), pH 7,3	4,5	28,8
10% $K_4[Fe(CN)_6]$, pH 6,0	8,4	21,2
$CH_3COOH + CH_3COONa$, pH 4,9	4,7	18,3
$CH_3COOH + CH_3COONa + 0,1\%$ алюминона, pH 4,9	4,7	17,0
$CH_3COOH + CH_3COONa + 5\%$ $(NH_4)_2MoO_4$, pH 4,9	41,3	42,6

Таблица 4

Вытеснение фосфора, сорбированного почвами, растворами различных реагентов

Вытеснители	P_2O_5 , переш. в раств. в % к сорбир. колич.	
	дерново-подзолистая среднесуглинистая (Московск. обл., Долгопрудная)	краснозем (ГрузССР, Анасеули)
Вода, pH 5,8	10,2	0,94
0,1 N NH_4F , pH 6,3	49,3	39,6
10% $K_4[Fe(CN)_6]$, pH 6,0	8,7	1,6
$CH_3COOH + CH_3COONa$, pH 4,9	15,4	4,0
$CH_3COOH + CH_3COONa + 0,1\%$ алюминона, pH 4,9	20,4	4,0
$CH_3COOH + CH_3COONa + 5\%$ $(NH_4)_2MoO_4$, pH 4,9	85,2	53,6
Вода + 5% $(NH_4)_2MoO_4$, pH 5,8	62,7	43,1

Данные табл. 3 показывают, что гумат Na, 5% раствор трилона Б, 10% раствор $K_4[Fe(CN)_6]$, ацетатнобуферная смесь с алюминоном и без него, 0,1 N раствор NH_4F вытеснили очень незначительные количества

фосфора, поглощенного $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (4—8%), тогда как в опыте с $\text{Al}(\text{OH})_3$ 0,1 N NH_4F вытеснил почти 50% поглощенного фосфора, гумат Na 29%; остальные реактивы вытеснили от 17 до 23% сорбированного фосфора.

В присутствии раствора молибденовокислого аммония вытеснение поглощенного фосфора из препаратов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ доходило до 41—43%.

Данные табл. 4 показывают, что вытеснение сорбированного фосфора различными реагентами в большинстве случаев проходило более интенсивно на дерново-подзолистой почве, чем на красноземе. Так, раствор 10% $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ацетатнобуферная смесь с алюминоном и без него из красноземной почвы вытеснили следы фосфора (1,5—4%), из дерново-подзолистой почвы 10—20% поглощенного фосфора. Раствор 0,1 N NH_4F вытеснил из обеих почв примерно одинаковый процент фосфора (40—49%), что совпадает с данными табл. 2 по поглощению фосфора этими же почвенными образцами в присутствии ионов F^- . Данные табл. 2 и 4 дают основание предполагать, что на изученных образцах почв примерно 40% сорбированного фосфора обусловлено присутствием в них соединений типа $\text{Al}(\text{OH})_3$. Как и в других вариантах опыта (см. табл. 1 и 3), вытеснение фосфора из почв раствором молибденовокислого аммония проходило очень активно: вытеснено до 53% сорбированного фосфора из краснозема и до 83% из дерновоподзолистой почвы.

Таким образом, данные табл. 1—4 могут служить некоторым обоснованием для применения молибденовокислого аммония в качестве реактива, способного предотвращать вторичное поглощение фосфора в кислотных вытяжках из почв.

Применение раствора молибденовокислого аммония для предотвращения вторичного поглощения фосфора в кислотных вытяжках из почв, вместо ортооксихинолина, фульвокислоты, селенистой кислоты и других реактивов, может иметь большое практическое значение ввиду того, что при этом исключается необходимость кропотливой предварительной обработки вытяжки перед колориметрическим определением в ней фосфора (разрушение и окисление органических соединений, осаждение селена и т. п.).

В ы в о д ы. 1. Раствор молибденовокислого аммония может быть использован для предотвращения вторичного поглощения фосфора при приготовлении кислотных вытяжек из почв.

2. В проведенных опытах фтор-ионы активно вытесняли фосфат-ионы, поглощенные $\text{Al}(\text{OH})_3$, и не были способны вытеснять фосфат-ионы, поглощенные $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Эта особенность ионов F^- может быть использована для разделения участия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в сорбции фосфора почвами.

3. В опытах с дерново-подзолистой и красноземной почвами 40—49% поглощенного фосфора было способно обмениваться на ионы F^- . Можно предположить, что поглощение около 40% фосфора в указанных почвах обусловлено соединениями типа $\text{Al}(\text{OH})_3$.

4. В наших опытах не удалось с помощью растворов $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и алюминона разделить роль железа и алюминия в процессе поглощения фосфора почвами.

Почвенный институт
Академии наук СССР

Поступило
17 XI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. Л. Аскинази, К. Е. Гинзбург, Тр. Почвенного ин-та, 50, Изд. АН СССР, 1957. 2. С. К. Иванов, Почвоведение, № 7, 1957. 3. G. W. Cooke, J. Soil Sci., 2, № 2 (1951). 4. C. Ferrari, Microchim. Acta, H. 1—3, 551 (1956). 5. M. O. Ghani, Indian J. Agric. Sci., 13, part 5 (1943). 6. M. O. Ghani, A. Islam, Soil Sci., 84, № 6 (1957). 7. J. P. Leaver, E. W. Russell, J. Soil Sci., 8, № 1, 113 (1957). 8. C. H. William, J. Agric. Sci., 40, 233 (1950). 9. D. J. Lathwell, N. Sanchez, D. J. Lisk, A. M. Peech, Agron. J., 50, № 7 (1958).

Г. Л. БРАУДЕ

**О МОРФОЛОГИЧЕСКИХ РАЗЛИЧИЯХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ
МЫШЕЧНЫХ ВОЛОКОН В ТОНИЧЕСКИХ И НЕТОНИЧЕСКИХ
СКЕЛЕТНЫХ МЫШЦАХ ПОЗВОНОЧНЫХ И О МОРФОЛОГИЧЕСКОМ
СУБСТРАТЕ ТОНУСА***(Представлено академиком К. И. Скрябиным 21 I 1959)*

Разнообразные предположения о «морфологическом субстрате тонуса» ⁽¹⁾, высказывавшиеся до сих пор, в настоящее время или считаются опровергнутыми ⁽²⁾ или оспариваются ⁽³⁻⁵⁾. До сих пор не известно сколько-нибудь подробных попыток сопоставить физиологические особенности мышц с формой их мышечных волокон. Автор настоящей работы привел ранее ⁽⁶⁾ данные о форме мышечных волокон в ряде мышц у некоторых представителей позвоночных. Сопоставление с физиологическими данными показывает, что тонические мышцы или части мышц состоят только из цилиндрических волокон (например, рыбы — поверхностная часть большой боковой мышцы ⁽⁷⁾, лягушка — тонические части подвздошно-малоберцовой и икроножной мышц ⁽²⁾, кролик — камбаловидная мышца ⁽²⁾); нетонические же мышцы могут состоять либо целиком из цилиндрических волокон (например, рыбы — глубокая часть большой боковой мышцы ⁽⁷⁾, лягушка — нетонические части подвздошно-малоберцовой и икроножной мышц ⁽²⁾, кролик — икроножная мышца ⁽²⁾), либо из смеси (в той или иной пропорции) цилиндрических с плевроидными (и веретеновидными) волокнами (например, лягушка — портняжная ⁽²⁾, кролик — большая приводящая ⁽²⁾ мышцы) *.

Упомянутое разнообразие в составе нетонических мышц не доказывает отсутствия связи между формой мышечных волокон и физиологическими особенностями мышц: между цилиндрическими волокнами, происходящими из мышц с разными физиологическими свойствами, могут иметься тонкие морфологические различия, которые не были зарегистрированы при применявшемся автором ⁽⁶⁾ способе распознавания формы волокон (определение формы волокна в целом, без учета деталей); действительно, в литературе имеются данные, свидетельствующие в пользу существования таких различий ⁽¹⁰⁾.

Задачей настоящей работы явилось более подробное, чем в предыдущей работе автора ⁽⁶⁾, обследование формы цилиндрических волокон из тонических и нетонических мышц.

Из мышц, фиксированных жидкостью Ценкера, выделялись (без предварительного воздействия мацерирующей жидкостью) и подвергались внимательному осмотру мышечные волокна с их сухожильными продолжениями. В отдельных случаях обследовались переживающие волокна из свежих мышц. Изготавливались также гистологические срезы через область прикрепления мышечных волокон к сухожильным пластинкам мышц. Были обследованы следующие мышцы: а) тонические — поверхностная часть большой боковой

* Из указанных литературных источников взяты сведения о физиологических свойствах мышц. Мышцы млекопитающих обозначаются как тонические и нетонические на основании данных Жукова с сотр ^(8, 9).

мышцы рыб (вьюн, *Misgurnus fossilis*; лещ, *Abramis brama*) ⁽⁷⁾, тонические части подвздошно-малоберцовой и икроножной мышц лягушки (*Rana ridibunda*) ⁽²⁾, камбаловидная ⁽²⁾ и полусухожильная ⁽²⁾ мышцы кролика; б) нетонические — глубокая часть боковой мышцы рыб ⁽⁷⁾, нетонические части подвздошно-малоберцовой и икроножной мышц лягушки ⁽²⁾, икроножная мышца ⁽²⁾ и дистальная часть двуглавой мышцы плеча ⁽¹¹⁾ кролика. Все названные мышцы состоят из цилиндрических волокон (небольшая примесь плетевидных волокон имеется лишь в полусухожильной мышце кролика) ⁽⁶⁾.

Прежде чем излагать результаты обследования, укажем, что проведенные препаровки подтвердили те давно установленные положения, что сухожильная пластинка ⁽¹²⁾, или апоневроз (в отечественной литературе), мышцы есть совокупность сухожильных продолжений мышечных пучков с включенными между ними сухожильными клетками ⁽¹³⁾ и что сухожильный пучок, идущий от мышечного пучка, состоит из индивидуальных сухожильных продолжений мышечных волокон ⁽¹⁴⁾.

Концы мышечных волокон, подходящие к сухожильным пластинкам, обычно уплощены (ср. ⁽¹⁵⁾). Препаровки показали, что в случае наличия указанной уплощенности имеет место следующее: а) в тонических мышцах уплощенные части волокон располагаются относительно сухожильной пластинки наподобие черепиц (ср. ⁽¹²⁾), налегая друг на друга и на сухожильную пластинку своими широкими сторонами; б) в нетонических мышцах уплощенные части волокон обычно можно уподобить черепицам, поставленным наклонно к сухожильной пластинке так, что к последней обращены (и налегают на соседние «черепицы») не их широкие, а их узкие стороны. От того, что описанных соотношений возможны, однако, отклонения. Следующее различие является более постоянным. 1. Направление сухожильных продолжений мышечных волокон из тонических мышц (рис. 1 а — г) мало отклоняется от направления миофибрилл в конечных участках этих волокон (хотя все же полного совпадения обоих направлений нет, так как мышечные волокна всегда подходят к сухожильной пластинке под углом (ср. ⁽¹⁵⁾)). На гистологических срезах миофибриллы выглядят непосредственно переходящими в сухожильные фибриллы. Обычно конец мышечного волокна переходит в сухожильное продолжение несколько не доходя до сухожильной пластинки. 2. В волокнах из нетонических мышц (рис. 2 а — г) сухожильные продолжения образуют с конечными участками миофибрилл ясно выраженный угол. Поэтому, в какой бы степени и в каком бы направлении ни был уплощен конец мышечного волокна, на нем всегда имеется «подошва», т. е. участок, к которому подходят миофибриллы и от которого, в ином направлении, отходит сухожильное продолжение мышечного волокна. «Подошва» прилегает к сухожильной пластинке мышцы (в туловищной мускулатуре рыб — к миосепте); между «подошвой» и сухожильной пластинкой находится рыхлая соединительная ткань. На гистологических срезах миофибриллы выглядят оканчивающимися на соединительнотканной оболочке, проходящей вдоль подошвы.

Различия между концами волокон из тонических мышц (концы I рода) и концами волокон из нетонических мышц (концы II рода), обнаруживаемые при внешнем осмотре волокон (без изготовления гистологических срезов), более четко выявляются на фиксированном, чем на переживающем материале.

Обращает на себя внимание следующее. 1. Картины, наблюдаемые на гистологических срезах через концы I рода, совпадают с картинами, которые в работах по вопросу о непрерывности перехода миофибрилл в сухожильные фибриллы приводятся в доказательство наличия непрерывности (напр., ⁽¹⁶⁻¹⁸⁾). 2. Картины, наблюдаемые на гистологических срезах через концы II рода, совпадают с частью тех картин, которые приводятся в доказательство отсутствия непрерывности (напр., ⁽¹⁹⁻²¹⁾). Просмотр литературы показывает, что само возникновение разногласий по указанному

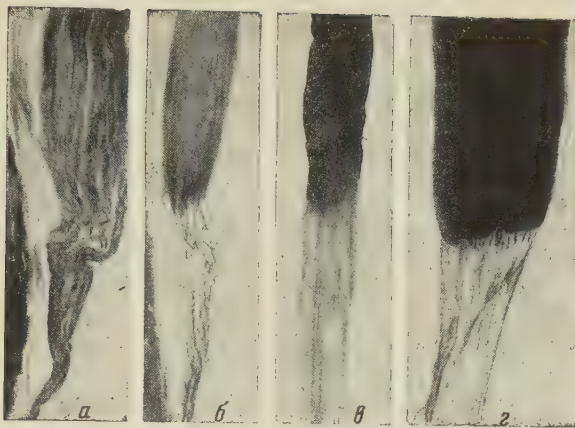


Рис. 1

Рис. 1. Концы мышечных волокон из тонических мышц. Окраска по Маллори. *а, б* — гистологические срезы, $250\times$; *в, г* — тотальные препараты, $180\times$. *а, в* — из *m. soleus* кролика, оба конца — с широкой стороны; *б, г* — из тонической части *m. ileofibularis* лягушки; *б* — с узкой, *г* — с широкой стороны

а *б* *в* *г*



Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Концы мышечных волокон из нетонических мышц. Условия изготовления препаратов *а—г* соответственно те же, что на рис. 1. *а, б* — $250\times$; *в, г* — $180\times$. *а, в* — из *m. gastrocnemius* кролика; *б, г* — из нетонической части *m. ileofibularis* лягушки. Все концы — с широкой стороны, толщина волокна *б* меньше средней для данной части мышцы

Рис. 3. Участок конца (с широкой стороны) мышечного волокна из нетонической части *m. ileofibularis* лягушки. Тотальный препарат, окраска по Маллори, $180\times$. Часть конца отделена, видно сухожильное продолжение, в норме прилегающее к подошве волокна

вопросу должно быть в большей мере отнесено за счет существования двух описанных родов концов мышечных волокон (ср. ⁽²²⁾).

Необходимо отметить, что резкой границы между концами волокон I и II рода провести нельзя. Среди волокон тонических мышц встречаются такие, в конечных участках которых, в их периферических областях, достаточно четко заметен угол между направлением миофибрилл и направлением сухожильного продолжения (ср. ⁽¹⁸⁾). В то же время в нетонических мышцах встречаются волокна, в конечных участках которых угол между направлением миофибрилл и направлением сухожильного продолжения не одинаков на переднем и заднем (считая вдоль хода сухожильного продолжения) краях подошвы. Изложенные наблюдения хорошо согласуются с данными об отсутствии резкой границы между физиологическими свойствами мышечных волокон из тонических и нетонических мышц ⁽⁹⁾.

В литературе имеются указания, что различия в физиологических свойствах тонических и нетонических мышц можно рассматривать как следствие модификации единого сократительного механизма ^(8, 23). Поэтому представляло интерес выяснить, действительно ли — как это допускает Клара ⁽²⁴⁾, подводя итоги дискуссии по вопросу о непрерывности миофибрилл и сухожильных фибрилл, — строение концов мышечных волокон I и II рода принципиально различно. Проводившееся мной разделение (при помощи препаровальных игл) концов I и II рода вдоль хода миофибрилл неизменно приводило к одинаковым результатам: вместе с пучком миофибрилл отделялась соответствующая ему часть сухожильного продолжения (ср. ⁽¹⁶⁾). При этом неизменно выявлялось, что в концах II рода сухожильное продолжение, соответствующее данному пучку миофибрилл, тянется вдоль подошвы волокна (рис. 3). Изложенные результаты позволяют заключить, что, во-первых, в обоих родах концов между сократимой и соединительнотканной частями существуют одинаковые отношения, в принципе сходные с отношениями между сократимыми и соединительнотканными частями в целой мышце (см. выше); во-вторых, подошва волокна во II рода концах в принципе (ср. ^(12, 15)) сходна с сухожильной пластинкой мышцы (сухожильные продолжения проходят под углом к сократимым частям, накладываясь друг на друга); в I рода концах «подошва» практически не выражена, так как угол между миофибриллами и их сухожильными продолжениями мал.

Итак, основное морфологическое различие между обоими родами концов цилиндрических волокон заключается в разном положении относительно друг друга миофибрилл и сухожильных фибрилл. Есть основания считать, что в суживающихся концах плетевидных и веретенovidных волокон соединительнотканые волокна эндомизия так же связаны с миофибриллами и занимают такое же положение относительно последних, как сухожильные фибриллы в концах цилиндрических мышечных волокон II рода.

Представляется вероятным, что модификации во взаимном положении мышечных и сухожильных фибрилл обусловлены, в случае цилиндрических волокон, величиной угла между мышечными волокнами (или, в случае изгибания последних недалеко от сухожильной пластинки ⁽²⁵⁾, между их конечными участками) и сухожильной пластинкой мышцы. В просмотренных тонических мышцах кролика и лягушки этот угол равнялся 10 — 20°, в нетонических же мышцах он был больше 30 — 50° — по крайней мере около одной из двух сухожильных пластинок мышцы или части мышцы (угол измерялся в плоскости, проведенной через мышечное волокно в направлении хода сухожильных пучков). У рыб в тонических мышцах туловища (и у лягушки в прямой мышце живота, около наружной поверхности (ср. ⁽²⁾)) сухожильные продолжения мышечных волокон проходят через мио-септу, соединяясь с мышечными волокнами соседнего миомера (ср. ⁽¹⁷⁾), в нетонических мышцах загибаются под углом к мышечным волокнам, проходя в плоскости мио-септы. Как показано в экспериментах (напр., ⁽²⁶⁾), величина угла между мышечными пучками и сухожильной пластинкой меняется при изменении места прикрепления мышцы, т. е. определяется меха-

ническими условиями в работающей мышце. Таким образом, в конечном счете именно эти условия должны определять наличие или отсутствие «пошвы» в цилиндрическом волокне.

В заключение отметим следующее. Известно, что от взаимного положения сократимых частей мышцы (мышечных пучков) и ее сухожильного происхождения зависит, какая часть напряжения, развиваемого первыми, передается на последнее (напр. ⁽¹²⁾). Указанный принцип должен сохраняться и во взаимоотношениях единиц низшего порядка ⁽¹⁵⁾ — сократимых и соединительнотканых частей мышечных волокон. Легко представить себе, что на основе этой разной передачи напряжения между волокнами с концами I рода и волокнами с концами II рода может вторично возникать ряд различий. Таким образом, уместно поставить вопрос, не являются ли разные особенности, характеризующие тонические и нетонические мышечные волокна (см., напр., ^(1, 27-29)), производными от особенностей, описанных в настоящей статье. Высказанное предположение вряд ли заслуживает упрека в механистичности: не следует упускать из виду, что в живой системе под действием относительных простых факторов могут развиваться весьма сложные явления (ср. ⁽³⁰⁾).

Институт морфологии животных
Академии наук СССР

Поступило
23 XII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Krüger, Deutsche Zs. Nervenheilkunde, 173, 404 (1955). ² P. Krüger, Tetanus und Tonus der quergestreiften Skelettmuskeln, Leipzig, 1952. ³ H. Frick, Zs. Anat. u. Entwicklungsgesch., 117, 485 (1954). ⁴ G. Kuschinsky et al., Experientia, 12, 68 (1956). ⁵ W. Wilkes, Zs. mikr.-anat. Forsh., 62, 51 (1956). ⁶ Г. Л. Брауде, ДАН, 126, № 2 (1959). ⁷ A. Baret et al., C. R., 242, № 9 (1956). ⁸ Е. К. Жуков, Исследования о тоне скелетных мышц, Л., 1956, стр. 123. ⁹ Г. Н. Четвериков, Бюлл. эксл. биол. и мед., № 3 (1958). ¹⁰ Г. М. Литвер, Арх. анат. гистол. и эмбриол., 33, в. 1 (1956). ¹¹ А. Т. Худорожева, Физиол. журн. СССР, 33, № 5 (1947). ¹² H. Feneis, Morph. Jahrb., 76, 161 (1935). ¹³ A. Frick, Arch. Anat. u. Physiol., Jg. 1856, p. 425. ¹⁴ И. Кадников, Об отношении мышцы к сухожилию, М., 1869. Диссертация. ¹⁵ H. Feneis, Morph. Jahrb., 91, 552 (1951). ¹⁶ W. Loginow, Arch. Anat. u. Physiol., Anat., Abt., Jg. 1912, p. 171. ¹⁷ F. K. Studnicka, Anat. Hefte, 58, 219 (1920). ¹⁸ F. Schüle, Zs. mikr.-anat. Forsch., 37, 501 (1935). ¹⁹ W. M. Baldwin, Morph. Jahrb., 45, 249 (1913). ²⁰ T. Peterfi, Arch. mikr. Anat., I. Abt., 83, 1 (1913). ²¹ Ф. Ф. Куркевич, Тр. Томск. ун-в., 64, 1 (1916). ²² W. Lubosch, Morph. Jb., 80, 89 (1937). ²³ Н. Н. Вебер, Deutsche Zs. Nervenheilkunde, 173, 392 (1955). ²⁴ M. Clara, Zs. mikr.-anat. Forsch., 23, 321 (1931). ²⁵ F. Köpfer, Zs. Anat. u. Entwicklungsgesch., 109, 609 (1938). ²⁶ М. В. Лебедева, Изв. Акад. педагог. наук РСФСР, 31, 35 (1951). ²⁷ И. Г. Штранкфельд, Биофизика, 2, в. 2 (1957). ²⁸ Л. И. Леушина, Физиол. журн. СССР, 41, № 3 (1955). ²⁹ Н. А. Черноградская, Сравнит. гистологич. исследование двигательных нервных окончаний в соматической мускулатуре позвоночных. Автореферат диссертации, Л., 1952. ³⁰ Г. М. Франк, Предисловие к сборнику «Вопросы биофизики», ИЛ, 1957.

В. И. ВЛАДИМИРОВ и К. И. СЕМЕНОВ

КРИТИЧЕСКИЙ ПЕРИОД В РАЗВИТИИ ЛИЧИНОК РЫБ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 26 II 1959)

У рыб в начале личиночного развития, в момент перехода к питанию внешней пищей, которое начинается еще при остатках желтка, существует критический период, когда личинки подвержены очень высокой смертности. Наличие этого периода установлено у ряда морских, проходных и пресноводных рыб как в естественных условиях, так и в условиях эксперимента (1-4, 7, 9, 13-16). Очень вероятно, что критический период свойствен всем рыбам с высокой индивидуальной плодовитостью. По общепринятому мнению, причиной повышенной смертности в этот период как в естественных условиях, так и при искусственном разведении является отсутствие или недостаток пищевых организмов, соответствующих требованиям личинки в этот момент (3, 7, 8, 14, 16). Однако более глубокое изучение данного вопроса не позволяет согласиться с этим мнением.

Наши исследования выживаемости личинок днепровской сельди в период дрейфа их по реке показали, что свыше 90% личинок погибает в период от вылупления до рассасывания желтка, главным образом в конце рассасывания (2). Личинки дунайской сельди, дрейфующие по реке, в районе г. Рени оказываются на таких стадиях развития, когда желток или почти только что рассосался, и в этот момент здесь наблюдается громадная гибель личинок: на протяжении каких-нибудь 10—20 км число личинок сокращается в несколько раз; в уловах встречается много мертвых личинок (1). Эту громадную гибель личинок днепровской и дунайской сельдей никак нельзя отнести за счет отсутствия пищи, тем более, что личинки сельди с момента рассасывания желтка могут прожить без пищи до 10—12 дней (1, 11). Смертность личинок карпа в условиях пруда за первые 7—10 дней их жизни часто составляет свыше 90% (12). Если учесть способность личинок карпа прожить после рассасывания желтка без пищи свыше 10 дней (6), а также большое количество отклонений в развитии и уродств у них (10), то можно с большой долей вероятности предположить, что причиной столь высокой смертности личинок карпа за эти дни является не отсутствие пищи, а другие факторы. По-видимому, основная причина заключается именно в отколе уродливых личинок. Личинки азовской хамсы в момент перехода на активное питание бывают обеспечены пищевыми организмами, и поэтому значительная гибель личинок в этот период, как считает автор (4), не может быть связана с условиями питания. В опытах Е. Б. Заряновой (5) основная гибель личинок осетра (53,8—65,6% всего отхода за выращивание) наблюдалась в период перехода к активному питанию, еще при наличии желтка. В опытах К. И. Семенова (9) основная смертность личинок осетра (в среднем 83,7% всего отхода) также приходилась на период перехода к активному питанию, причем при крайних условиях существования (высокие и низкие температуры, освещение прямым солнечным светом) гибель наступала несколько раньше: или до начала перехода к активному питанию, или в самом начале его. В опытах обоих авторов среди погибших личинок

наблюдалось большое количество их с явными аномалиями, и это заставляет предполагать, что причиной большой гибели в период перехода к активному питанию были именно уродства.

Для выяснения причин гибели в критический период нами был поставлен специальный эксперимент (проведен К. И. Семеновым): две серии опытов с личинками днепровского осетра и одна серия с личинками гибрида осетра (♀) × севрюга (♂) из Дуная; наблюдались развитие, рост и выживаемость личинок при переходе на активное питание разным кормом; а именно мелким и крупным планктоном (в основном дафниями), тендипедами и олигохетами (род *Enchitraeus*), смесью этих кормов, а также — без корма. В опытах каждой серии находились по 250—310 личинок из икры одной гипофизированной самки. Корм личинкам предоставлялся в достатке*. Опыт I серии (осетр, средняя температура 18°) продолжались 20 дней, II серии (осетр, 19,8°) — 17 дней, III серии (гибриды, 22,7°) — 15 дней с момента вылупления личинок. Содержание кислорода в воде перед сменами ее на свежую обычно не было ниже 5,0—6,3 мг/л (лишь трижды зарегистрировано понижение его до 4,3—4,7 мг/л).

Признаки поиска пищи личинками были отмечены: в опытах I серии — на 11 день опыта, II серии — на 10 день, III серии — на 8 день.

Отход личинок осетра и гибрида до начала поиска пищи был очень низким и специально не учитывался; он состоял в основном из явно дефектных или травмированных особей (с искривлениями тела, водянкой брюшной полости и т. п.). Смертность личинок резко возрастала лишь накануне перехода их к активному питанию; повышенная смертность наблюдалась в течение 5—9 дней.

Предоставление разного корма, равно как и отсутствие его, не предотвращали повышенного отхода личинок в рассматриваемый период; отход в опытах каждой серии начинался почти одновременно и в изменениях его по дням в разных опытах наблюдалась определенная синхронность. В среднем по трем сериям смертность была приблизительно одинаковой при любом корме и без корма (см. табл. 1).

Таблица 1

Гибель личинок к концу опыта (в процентах от начального количества)

Вид корма	I серия	II серия	III серия	Средняя по трем сериям
Мелкий планктон	31,0	39,3	65,2	45,2
Крупный планктон	31,0	38,9	59,2	46,4
Тендипеды + олигохеты	48,3	35,3	50,4	44,6
Смешанный корм	26,3	41,9	44,8	37,7
Без корма	48,0	60,3	24,4	44,2

В период повышенной смертности погибали личинки размерных групп (16) 17—21 мм, пик отхода приходился на личинок размером в (18) 19 мм. Отход более половины всех погибших личинок произошел еще до полного рассасывания остатка эндогенной пищи (последнее наблюдается при средней длине личинок в (19) 20 мм, если им не давать корма). Ко дню своей гибели почти все личинки осетра отставали в развитии и росте от ровесников, оставшихся в живых; в первые дни опытов они были меньше в среднем на 1,5—2,0 мм, в конце опытов — на 0,8—3,0 мм. Погибшие личинки были в среднем меньше даже по сравнению с живыми личинками в опытах без корма (в лучшем случае — близки к ним). Отмеченное выше наблюда-

* В отдельные дни опытов III серии (гибрид) дафниевый планктон в виду его недостатка пришлось заменить циклопным.

ось и у личинок гибрида. У большинства погибших личинок наблюдались признаки ненормального развития, в частности укороченность роострума, отсутствие перемычек обонятельных отверстий, слабая сутулость или искривленность, уменьшенные размеры печени и, особенно, — необычная форма среднего отдела кишечника, нередко в сочетании с признаками водянки брюшной полости и желудка (табл. 2). Заглоченная пища у погибших ли-

Т а б л и ц а 2

Встречаемость личинок осетра с явными признаками аномального развития (среди погибших) *

	I серия					II серия					
Возраст личинок (в днях от вылупления)	13	14	15	16—17	18	19	11	12	13	14	15
Число мертвых личинок в пробах	83	43	64	214	54	21	54	53	111	96	83
В том числе:											
аномальных (в %)	72,3	88,4	84,4	78,0	77,8	66,7	72,2	90,6	32,4	52,1	47,0
заглотивших пищу (в %)	0	0	12,5	27,6	18,5	14,3	1,9	43,4	83,6	91,6	79,5

* Учтены только внешне выраженные аномалии. Для III серии таких данных нет.

личинки в первые 1—2 дня почти не наблюдалась, и лишь у более старших личинок встречаемость ее возрастала, хотя и далеко неодинаково в разных сериях. Все вышеизложенное свидетельствует о том, что причиной повышения смертности личинок при переходе на активное питание были не условия питания, а главным образом — аномалии в развитии. Правда, часть личинок погибала несомненно от травмирования пищеварительного тракта грубым кормом, особенно при преждевременном заглатывании его, однако это явление не носило массового характера. Часть личинок гибрида погибла от повреждений циклопами.

Наиболее широко распространенной аномалией у погибших личинок была общая суженность среднего отдела кишечника или суженность отдельных частей его. При изучении гистологических срезов таких личинок установлено, что складчатость эпителия кишечника у них в целом была меньше обычной; при наличии признаков водянки брюшной полости и желудка эпителий вентральной стенки среднего кишечника и дна желудка мог быть ослоенным и недоразвитым (высота клеток — наполовину меньше обычной). Наблюдалось также недоразвитие первой лопасти спирального клапана из-за недостаточной складчатости эпителия.

Таким образом, анализ данных о выживаемости личинок рыб как в естественных условиях, так и в эксперименте приводит нас к выводу, что необычайно высокая смертность личинок рыб в критический период их развития, который продолжается всего несколько дней, объясняется главным образом гибелью личинок, имеющих различные дефекты в строении. В этот переломный момент органогенеза, когда наиважнейшие системы органов приобретают definitive функции, происходит «реализация» дефектов, возникших еще при развитии яйца в организме матери и при эмбриональном развитии. Следовательно, при изучении причин изменения численности рыб необходимо обращать самое серьезное внимание также и на условия, при которых происходит развитие овоцитов, овуляция и эмбриональное развитие, а при искусственном разведении рыб — на условия содержания и нагула производителей, на условия получения икры для оплодотворения и ее инкубации.

Отсутствие же или недостаток соответствующей пищи часто является основной причиной большой гибели личинок на следующем этапе их раз-

вития, а именно тогда, когда они уже полностью перешли на питание внешней пищей⁽¹⁾. Этот вывод, конечно, не исключает необходимости предоставления пищи личинкам при искусственном рыборазведении с самого начала их активного питания.

Институт гидробиологии
Академии наук УССР

Поступило
2 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Владимиров, Тр. Инст. гидробиол. АН УССР, № 28 (1953).
² В. И. Владимиров, Условия размножения рыб в нижнем Днепре и Каховское гидростроительство, Изд. АН УССР, 1955. ³ Н. Л. Гербильский, Тр. совещ. по рыбоводству, Изд. АН СССР, 1957. ⁴ Т. Ф. Деметьева, Тр. ВНИРО, 34, 30 (1958).
⁵ Е. Б. Зарянова, Тр. Саратовского отд. ВНИРО, 1, 113 (1951). ⁶ И. В. Киселев, Рыбная пром., сборн. 11, 5 (1956). ⁷ Н. М. Книпович, Гидрология морей и солоноватых вод, М.—Л., 1938. ⁸ Б. С. Матвеев, Зоол. журн., 31, в. 4 (1952).
⁹ К. И. Семенов, Морфологічні і біологічні особливості розвитку личинок осетра в різних умовах існування, Изд. АН УРСР, 1958. ¹⁰ А. И. Смирнов, Вопр. ихтиол., в. 3 (1955).
¹¹ А. П. Сушкина, Тр. ВНИРО, 14, 171 (1940). ¹² Б. И. Черфас, Рыбоводство в естественных водоемах, М., 1956. ¹³ E. H. Ahlstrom, Fish. Bull. Fish. and Wildlife Serv., 56, № 93, 83 (1954). ¹⁴ I. Hjort, J. Conseil perman. internat. explorat. mer, 1, № 1, 5 (1926). ¹⁵ O. E. Sette, Fish. Bull. Fish and Wildlife Serv., 50, № 38, 149 (1943). ¹⁶ P. Soleim, Rep. Norw. Fisher. and Mar. Investig., 7, 2 (1942).

А. Д. ЧИНАРИНА

ИЗМЕНЕНИЕ ОКРАСКИ ТРЕСКИ *GADUS MORHUA MORHUA* Z. (ОДИНОЧНОЙ И В СТАЕ) В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ФОНА

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 5 II 1959)

Известно, что окраска кожи многих рыб не является постоянной. Она может изменяться в связи с жизненным циклом, физиологическим состоянием, возрастом. Некоторое влияние на процесс изменения окраски оказывает содержание кислорода в воде, а также характер питания ⁽¹⁾. Однако чаще всего окраска рыб изменяется в порядке приспособления к окружающему фону (различные виды камбал, колюшка, форель, гольян, сомик, бычок, некоторые акулы и скаты ⁽²⁻⁶⁾). Важность этого очевидна, так как благодаря приспособительной окраске рыбы становятся менее заметными, что позволяет одним избегать хищников, а другим — незаметно подплывать к жертве.

В настоящей статье приводятся некоторые данные об изменении окраски трески в зависимости от фона, о скорости этого процесса, а также об отличиях в изменении окраски у одиночной особи и у группы рыб.

Рыбу для опытов ловили на удочку в губе Дальне-Зеленецкой. В нашем распоряжении была треска разного размера и возраста — от сеголетков 6—10 см длиной) до пятигодовалых. Характеристика некоторых подопытных рыб приведена в табл. 1.

Таблица 1

№ рыбы	Пол	Возраст в годах	Размер в см	Вес в г	Длительность содерж. в аквариуме в дн.	№ рыбы	Пол	Возраст в годах	Размер в см	Вес в г	Длительность содерж. в аквариуме в дн.
1	♂+♀	3	28,0	119	63	6	♂	3	27,0	200	49
2		4	33,0	250	60	7	♂	2	22,5	74	50
3		4	31,3	202	63	8	♀	2	19,5	49	50
4		3	28,0	150	49	9	♂	2	19,3	54	50
5		5	43,0	650	49	10	♀	2	17,8	34	50

Крупная треска содержалась в обычных ваннах, матово-белых изнутри, морской проточной водой и в стеклянных аквариумах, а мальки в стеклянных банках (высота банки 25 см, диаметр 24 см), обернутых плотной белой или черной бумагой.

Чувствовали себя рыбы хорошо, отдельные особи жили более 2 мес. Все это время треска активно питалась*.

* Корм подопытным рыбам давался ежедневно в разные часы дня. Он состоял из мальков трески и сайды и гаммарусов для взрослой трески и из гаммарусов для сеголетков. Корму рыбы относились по-разному: одни (№№ 3 и 5) охотно поедали и мальков, и гаммарусов; другие (№ 2) предпочитали мальков, третьи (№№ 1 и 4) ели только гаммарусов.

Для регистрации изменения окраски рыбы (посветление или потемнение) была использована 9-балльная шкала (1 — предельно темная окраска, 9 — предельно светлая).

Результаты опытов подтвердили известный факт изменения окраски в соответствии с фоном. Если один экземпляр нормально окрашенной трески помещали в белую ванну, то через некоторый промежуток времени она становилась светлой. Это наблюдалось во всех 49 проведенных опытах. Не было случая, чтобы изолированная треска на белом фоне не меняла своей окраски на более светлую (за исключением трески с больными глазами). Последняя, находясь одна в белой ванне более 2 суток, так и осталась темной.

Таблица 2

№ рыбы *	№ опыта	Окраска в баллах		Продолж. опыта в мин.
		до опыта	после опыта	
1	1	5—6	7	7
	2	3—4	9	37
	3	3	9	45
	4	6—7	9	11
	5	3—4	9	35
2	1	2	6—7	70
	2	1	2—3	37
	3	1	4	12
	4	1	3—4	15
	5	4	7	7
	6	2	9	170
3	1	2—3	7	27
	2	5	8—9	13
	3	1—2	8	26
	4	2	7—8	43
	5	1	6	27
	6	3—4	6—7	7
	7	3	7	17
	8	5—6	7	5
4	1	4—5	8—9	13
	2	2—3	9	16
	3	3	8	51
5	1	4—5	6—7	27
	2	1—2	6	47
	3	2—3	7	75
	4	1—2	6	31
	5	2	3—4	12
	6	4	6—7	20

* Приводятся данные для особей, по которым имеется наиболее полный ряд наблюдений.

на вдоль тела — проявлялись уже через 2 мин. от начала опыта. Окончательно темными рыбы становились обычно через 40 мин., через 1 час. Темная треска не проявляла при этом никаких признаков посветления. Опыты показали, что потемнение светлой трески в присутствии темной не зависит от соотносительных размеров рыб: например, треска № 1, будучи светлой, темнела при подсаживании к ней рыб №№ 2, 4, 5, 8, 10 и т. д.; то же наблюдалось у рыб №№ 5 и 7. Более того, если к двум или трем светлым особям трески подсаживали одну темную (безразлично — большую или меньшую), все светлые рыбы становились темными (рис. 1 а и б). Потемнение группы светлых рыб начиналось более или менее одновременно и шло так же быстро, как и одной особи. Уже через 3—7 мин. можно было видеть изменение их окраски. Подобного рода опыты проводились при различных сочетаниях подопытных рыб, результат был всегда одинаковый — группа светлых рыб на белом фоне темнела в присутствии даже одной темной трески. Были про-

проведены опыты объединения в одном аквариуме нескольких посветлевших рыб, содержавшихся ранее по одной на белом фоне. В таком случае потемнения не наблюдалось.

Реакция на темный фон* одной особи трески и группы рыб также оказалась различной. Одиночная светлая особь трески на темном фоне темнела, причем ее окраска за час изменялась с 8—9 и 9 до 4—5 и 3—4 соответственно. Окраска светлых экземпляров трески, помещенных по-двое на темный фон (рыбы №№ 1 и 4; №№ 2 и 1), оставалась без изменения.

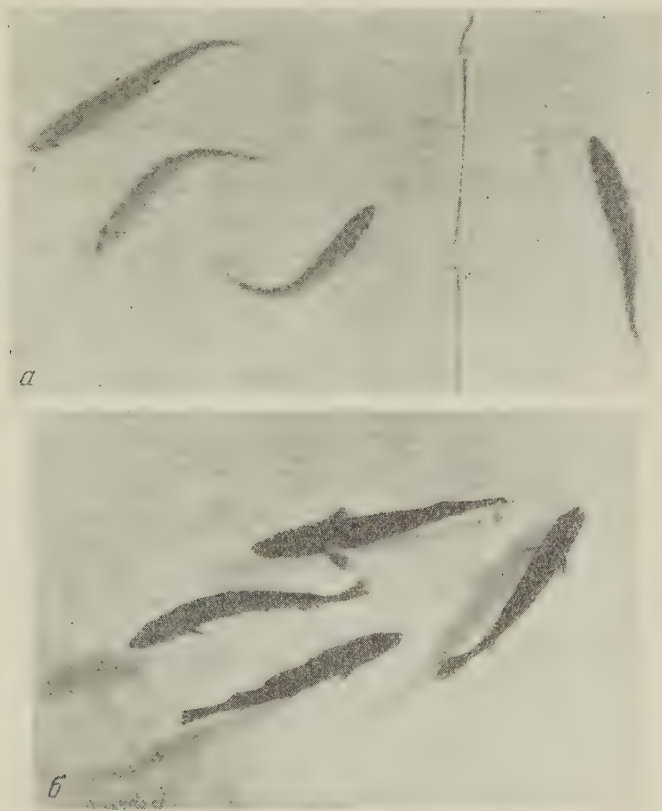


Рис. 1. а — 3 светлых трески и 1 темная, разделенные непрозрачной белой перегородкой; б — те же 4 трески через 2 часа после их объединения

Для решения вопроса о том, каким путем осуществляется влияние темноокрашенной трески на окраску светлой, мы помещали небольшой стеклянный аквариум со светлой (9) треской № 1 в ванну, где находились особи нормально окрашенной трески (№№ 3, 4, 7, 10). Через 2 мин. светлая треска стала заметно темнеть — потемнели плавники, на теле появились темные пятна; через 2,5 часа эта треска ничем не отличалась по окраске от окружающих ее рыб, последние же сохранили исходную окраску. За все время опыта треска, находящаяся в аквариуме, усиленно следила за рыбами в ванне. Этот опыт показал, что потемнение светлой трески в присутствии темной осуществляется в результате восприятия определенных зрительных ощущений.

Резюмируя результаты опытов с крупными рыбами, можно прийти к следующим выводам: 1) одиночная особь трески, помещенная на белый или темный фон, очень быстро приобретает окраску соответствующего фона;

* Темным фоном служило галечное дно стеклянного аквариума.

треска в группе других особей, находясь на белом или темном фоне, не изменяет своей окраски; 2) темноокрашенная треска оказывается более сильно действующим фактором, чем белый фон, как для одиночной особи трески, так и для группы светлых рыб; 3) воздействие как абиотических факторов, так и биотических осуществляется, очевидно, через зрение.

Мальки трески, помещенные на белый фон, светлели независимо от их количества (1, 2, 4, 6, 8) и приблизительно с одинаковой скоростью (время до окончательного посветления 29—43 мин.). Будучи помещенными на черный фон, мальки темнели, скорость потемнения также не зависела от количества мальков и равнялась 5—10 мин. После этого срока окраска не изменялась, сколько бы мы их ни держали на темном фоне.

Мурманская биологическая станция
Кольского филиала им. С. М. Кирова
Академии наук СССР

Поступило
19 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. В. Пучков, Физиология рыб, 1954. ² Х. В. Котт, Покровительственная окраска животных, ИЛ, 1950. ³ С. Osborn, Woods-Hole Oceanographic Institution (Report for the year 1938). ⁴ G. H. Parker, Woods-Hole Oceanographic Institution (Report for the years 1933, 1935). ⁵ G. H. Parker, H. Porter, Biol. Bull., 66 (1934). ⁶ F. B. Sumner, J. Exp. Zool. Philad., 10 (1911).

И. В. КОНОВА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СРЕДЫ (рН, Еh, гН₂)
ПРИ РАЗВИТИИ *ACTINOMYCES GRISEUS* И ОБРАЗОВАНИИ
ИМ АНТИБИОТИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА**

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 23 II 1959)

Известно, что активная жизнедеятельность микроорганизмов происходит в строго определенных для каждого организма физико-химических рамках.

Важнейшими факторами, определяющими степень пригодности той или иной среды для развития различных микроорганизмов, являются активная кислотность и окислительно-восстановительные условия среды, количественно характеризующиеся величинами рН, Еh, гН₂.

I. Работами ряда авторов (см. ⁽¹⁾) установлено, что большинство актиномицетов развивается в пределах рН 5—9. Но есть виды, приспособившиеся к средам с выходящими из указанных пределов значениями рН. Так, например, для *Streptomyces coelicolor* зона, пригодная для развития, находится в пределах рН от 4,2 до 11.

Так как активная кислотность среды при развитии в ней культуры микроорганизма в конечном счете зависит от кислых и щелочных продуктов, образующихся в среде из ее составных частей, то естественно, что ход изменения рН среды обуславливается спецификой обмена веществ организма и составом среды для его культивирования.

На характер изменения рН оказывает влияние не только состав среды, но и начальное рН. Так, например, известно, что *Str. coelicolor* при развитии на среде, содержащей глюкозу, производит значительное подкисление среды в случае начального щелочного значения рН ⁽⁵⁾.

Подкисление среды, имеющей начальное щелочное значение рН, отмечено в случае развития *St. lavendulae*; подкисление происходило за счет образования молочной кислоты ⁽⁹⁾.

Нами изучалось изменение активной кислотности среды в процессе развития *Act. griseus* и образования им антибиотического вещества на средах с различными начальными значениями рН в пределах от 4,23 до 8,69.

Культура актиномицета, полученная с кафедры микробиологии Московского университета, была отнесена к сборной группе *Act. griseus* ⁽²⁾. Изучаемый актиномицет образовывал антибиотическое вещество, в спектре действия которого находится ряд грам-положительных микроорганизмов и некоторые грибы.

Опыты проводились при 25—28° в условиях погруженного культивирования на качалке, вращающейся со скоростью 110—120 об/мин, на модифицированной среде Дюлане ⁽⁶⁾, в которой в качестве источника азота был взят аспарагин в количестве, эквивалентном по азоту оригинальному рецепту*, а также уменьшено количество К₂НРО₄ до 1,14 г и прибавлено 3,8 г

* Состав среды Дюлане (на 1 л): глюкозы 10 г, NaCl 5 г, К₂НРО₄ 2 г, MgSO₄ 0,1 г, CaCl₂ 0,4 г, FeSO₄·7Н₂О 0,012 г, ZnSO₄·7Н₂О 0,01 г, (NH₄)₂НРО₄ 4 г.

KH_2PO_4 . 50 мл среды, разлитые в колбы Эрленмейра на 250 мл, засеивались суспензией спор 10-суточной культуры с картофельного агара (по 3 петли на колбу).

Антибиотическая активность культуральной жидкости определялась методом последовательного разведения мясо-пептонным бульоном без соли. Тест-объект — *Vac. subtilis*. Значение pH измерялось электрометрически на потенциометре ПК-4.

Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2, из которых видно, что значение $\text{pH}_{\text{нач}}$ (4,23) выходит за пределы переносимой актиномицетом кислотности среды.

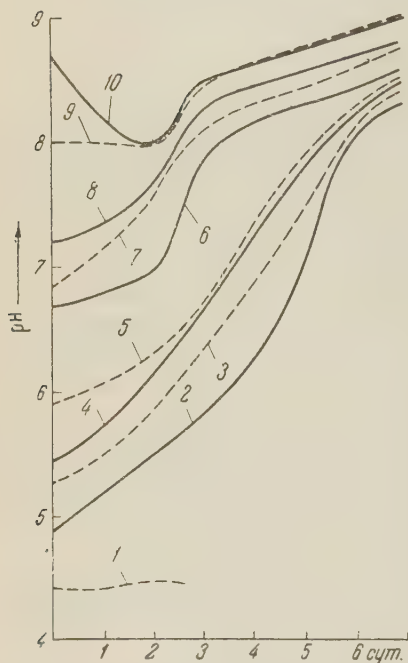


Рис. 1. Изменение pH в процессе развития *Act. griseus* в зависимости от начальных значений pH среды: 1 — 4,23; 2 — 4,89; 3 — 5,27; 4 — 5,44; 5 — 5,93; 6 — 6,67; 7 — 6,83; 8 — 7,19; 9 — 7,97; 10 — 8,68

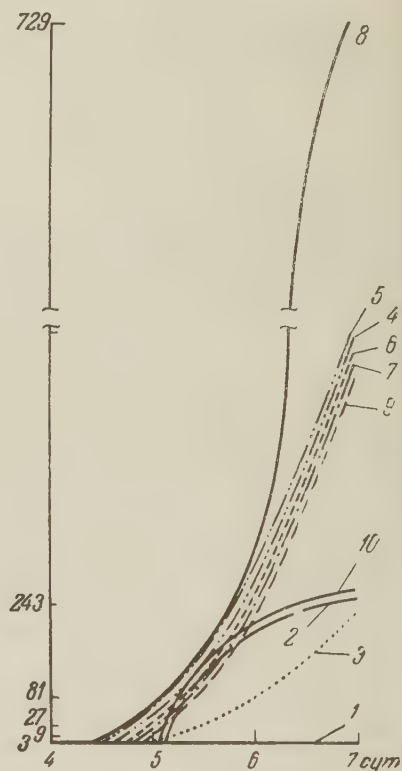


Рис. 2. Антибиотическая активность при различных начальных pH среды. 1—10 — те же, что на рис. 1

В первый период развития организма pH среды меняется в зависимости от его начального значения; так, при $\text{pH}_{\text{нач}}$ 4,89—6,83 происходит большее или меньшее подщелачивание среды, тогда как при $\text{pH}_{\text{нач}}$ 7,97 почти нет изменения кислотности в первый период, а при $\text{pH}_{\text{нач}}$ 8,68 отмечается резкое увеличение кислотности. Дальнейшее изменение pH сводится во всех случаях к подщелачиванию среды в большей или меньшей степени (рис. 1).

Диапазон благоприятных для антибиотикообразования значений $\text{pH}_{\text{нач}}$ среды находится в пределах 7,97—5,27 (рис. 2).

Таким образом, очевидно, что организм активно регулирует pH среды соответственно своим потребностям, обеспечивая условия для осуществления обменных процессов, в том числе и образования антибиотика.

II. Существует определенная зависимость между величиной окислительно-восстановительного потенциала среды и жизнедеятельностью культивируемого на ней организма. Сведений в литературе об окислительно-восстановительном режиме в развивающихся культурах актиномицетов мало.

И. Л. Работновой с сотр. (3) показано, что как в поверхностной, так и в глубинной культурах *Act. globisporus* развивается в довольно широких пределах gH_2 , не реагируя на изменения gH_2 от 15 до 30.

Есть указания, что для образования стрептомицина благоприятно продувание от 2 до 6 об. % воздуха, что соответствует Eh 0,200—0,255 в. Крамли с сотр. (8) было показано, что образование стрептомицина происходит после установления определенного уровня окислительно-восстановительного потенциала в среде и что максимальная активность совпадает с самым низким окислительно-восстановительным потенциалом.

В настоящей работе изучалось изменение окислительно-восстановительного потенциала среды, а также антибиотической активности в процессе развития *Act. griseus* при глубинном культивировании. Методика постановки опытов и исследований в основном та же, что в описанных выше опытах.

Для определения Eh в условиях погруженного культивирования использовалась специальная качалка, сделанная по схеме Т. Б. Казанской и И. Н. Матросовым. Значения Eh и pH определялись электрометрически на потенциометре с каломельным электродом. В случае определения Eh употреблялись платиновые пластинчатые электроды, платинированные хлорной платиной.

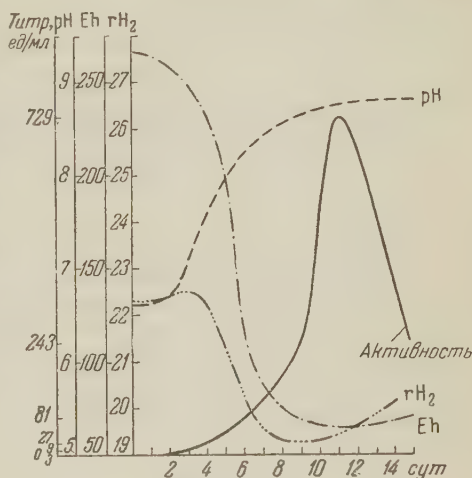


Рис. 3. Изменения физико-химических показателей среды и антибиотической активности в процессе развития *Act. griseus*

Таблица 1

Изменения Eh , pH , gH_2 и антибиотической активности в процессе развития *Act. griseus*

№ оп.	Показатель	Время развития (в сутках)											
		нач.	2	3	4	5	6	7	8	9	11	12	15
1	Eh	266	260	244	—	—	95,6	—	—	54,2	73,6	—	75
	pH	6,64	6,66	7,04	—	—	8,29	—	—	8,68	8,72	—	8,77
	gH_2	22,48	22,32	22,51	—	—	19,88	—	—	19,23	19,98	—	20,12
	Титр, ед/мл	0	—	3	—	—	81	—	—	243	729	—	243
2	Eh	240	—	240,4	—	215,5	175,6	—	—	88,7	83,6	—	98,3
	pH	6,64	—	6,97	—	7,66	8,11	—	—	8,51	8,74	—	8,91
	gH_2	21,57	—	22,24	—	22,80	22,28	—	—	20,07	20,36	—	21,21
	Титр, ед/мл	0	—	3	—	81	243	—	—	243	243	—	81
3	Eh	316	346	363,3	—	253	275,3	—	—	150,6	—	—	—
	pH	6,64	6,66	6,95	—	7,77	8,13	—	—	8,49	—	—	—
	gH_2	24,13	25,27	26,43	—	24,29	25,76	—	—	22,18	—	—	—
	Титр, ед/мл	0	—	0	—	—	243	—	—	243	—	—	—
4	Eh	345	359	354	—	326,5	326	—	—	175,3	167,6	—	168
	pH	6,64	6,64	6,88	—	7,7	8,13	—	—	8,55	8,62	—	8,9
	gH_2	25,2	25,67	25,97	—	26,68	27,53	—	—	23,06	23,02	—	23,6
	Титр, ед/мл	0	—	3	—	27	243	—	—	243	243	—	81
5	Eh	281,7	294	—	249,5	247,8	205,3	—	182,9	167,9	—	89	—
	pH	6,67	7,15	—	7,61	7,84	8,01	—	8,44	8,68	—	9,0	—
	gH_2	23,05	24,44	—	23,82	24,22	23,1	—	23,19	23,15	—	21,09	—
	Титр, ед/мл	—	0	—	27	—	243	—	729	—	—	729	—
6	Eh	262,4	255,1	239,7	—	179,7	140,9	99,35	76	—	—	—	—
	pH	6,62	6,62	7,23	—	8,25	8,23	8,26	8,3	—	—	—	—
	gH_2	22,33	22,08	22,73	—	22,70	21,20	19,90	19,22	—	—	—	—
	Титр, ед/мл	—	0	—	—	9	—	243	243	—	—	—	—

Примечание. Концентрация глюкозы в опытах №№ 1—4 равнялась 1%, в опытах №№ 5 и 6 она была 3%.

Опыты проводились на среде Дюлане с KNO_3 в качестве источника азота при концентрациях глюкозы 1 и 3%. Посевным материалом служила 36 часовая культура, выращенная в условиях, идентичных опытным, и прибавляемая по 5 мл на колбу с 45 мл среды.

Результаты исследований сведены в табл. 1. Первые 2—3 суток являются периодом замедленного роста подобно лаг-фазе у бактерий; величина окислительно-восстановительного потенциала в этот период остается почти на одном уровне или несколько возрастает. Некоторый подъем E_h и gH_2 в начальный период развития культуры, по нашему мнению, объясняется перенасыщением среды кислородом за счет замедленного роста.

Затем наступает период резкого снижения потенциала, совпадающий с периодом наиболее интенсивного роста культуры.

В период спорообразования и автолиза величины E_h и gH_2 несколько повышаются.

Из сопоставления кривых на рис. 3, где изображен один из опытов, видно, что нарастание антибиотической активности совпадает со снижением окислительно-восстановительного потенциала.

Из полученных данных следует, что изучаемый представитель *Act. griseus* в условиях глубинного выращивания развивается в среде с gH_2 19—28. При этом максимальная антибиотическая активность отмечается при сниженном окислительно-восстановительном потенциале.

Институт микробиологии
Академии наук СССР

Поступило
6 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Красильников, Лучистые грибки и родственные им организмы, 1938.
² Н. А. Красильников, Определитель бактерий и актиномицетов, 1949.
³ И. Л. Работнова, Роль физико-химических условий (рН и gH_2) в жизнедеятельности микроорганизмов, 1957. ⁴ В. Н. Шапошников, Техническая микробиология, 1947. ⁵ V. W. Cochrane, J. Bacteriol., 54, № 1 (1947). ⁶ E. Z. Du-laney, J. Bacteriol., 56, № 3 (1948). ⁷ I. E. Kemp, P. Sayles, J. Bacteriol., 51, 596 (1946). ⁸ A. Kramli, A. Kovács, B. Matkovics, M. Natonek, G. Pulay, P. Turay, Acta Biol. Acad. Scient. Hung., 5, F. 1—2, 1954.
⁹ H. Woodruff, J. Foster, Arch. Biochem., 2, 301 (1943).

Д. ДОМЯН

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АКТИВНОСТЬ КИСЛОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ ФОСФАТАЗ МОЗГА ПОЗВОНОЧНЫХ IN VITRO

(Представлено академиком К. М. Быковым 16 II 1959)

Основное биологическое значение ферментов заключается в том, что в их присутствии катализируемые ими реакции в организме протекают на относительно низком энергетическом уровне; иными словами, те же реакции без участия ферментов протекают со значительно большим потреблением внешней энергии. По мере развития основных ферментов и ферментных систем обмен веществ организма становится все более независимым от притока энергии из внешней среды. Как указывает А. В. Благовещенский⁽¹⁾, можно проследить зависимость между высотой развития растительных и животных организмов и эффективностью их ферментов.

То обстоятельство, что разные химические реакции обмена веществ, катализируемые ферментами, протекают на разных энергетических уровнях, по всей вероятности, имеет определенное биологическое значение.

Анализ ферментативных реакций с точки зрения кинетической химии может служить исходной ступенью для понимания сложных биохимических процессов, в которых сочетаются основные и простые химические реакции.

В данной работе исследовалась активность фосфомоноэстераз (кислой и щелочной фосфатаз) мозга представителей пяти классов позвоночных при разных температурах. Это позволило сделать попытку охарактеризовать эти ферменты с кинетической стороны, т. е. со стороны их способности снижать энергию активации. Кроме того, изучение активности фосфатаз в зависимости от температуры дало возможность изучать приспособление организмов в отношении этих ферментов к естественным температурным колебаниям.

Методика. Изучение влияния температуры на активность кислой и щелочной фосфатаз мозга проводилось на следующих животных: щука (*Esox lucius*), лягушка (*Rana temporaria*), черепаха сухопутная (*Testudo Horsfieldi*), голубь, белая крыса.

Опыты были проведены *in vitro* с инкубацией реакционных смесей при пяти разных температурах: 10, 19, 28, 37 и 46°.

Определение кислой и щелочной фосфатаз проводилось методом, который описан в работе⁽²⁾. В опытах использовался весь головной мозг животных. Реакционные смеси (везде две параллельных) совместно со «слепыми» пробами, инкубировались одновременно в продолжение одного часа при названных пяти температурах. Активность ферментов вычислялась в микрограммах отщепленного неорганического фосфора на 100 мг влажной ткани мозга.

Для выражения отношения логарифмов активности фосфатаз к абсолютной температуре мы пользовались уравнением, приведенным в работе⁽³⁾:

$$\log \frac{k_2}{k_1} = K \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где k_1 и k_2 — показатели скорости реакции при абсолютных температурах T_1 и T_2 , а K — константа.

Количество отщепленного неорганического фосфора служило показателем скорости реакции.

При вычислении энергии активации μ мы пользовались уравнением:

$$\mu = (\ln k_2 - \ln k_1) R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1},$$

где R — газовая постоянная (1,9868 г-кал), k_1 и k_2 — константы скорости реакции при абсолютных температурах T_1 и T_2 .

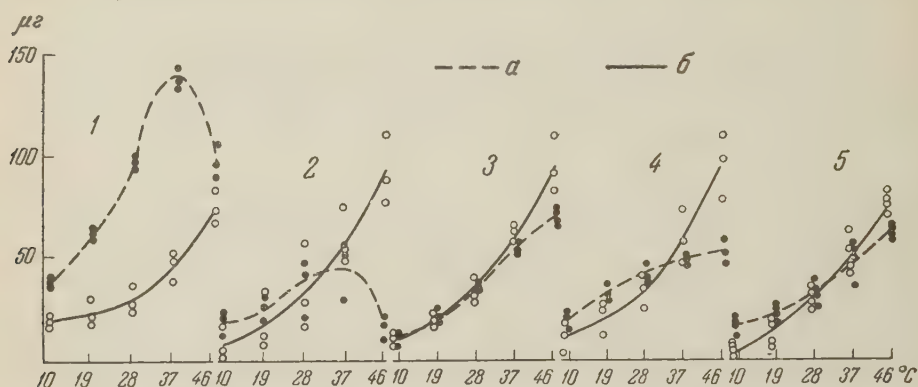


Рис. 1. Температурные кривые щелочной (а) и кислой (б) фосфатаз мозга позвоночных: отщепление неорганического фосфора в микрограммах на 100 мг влажной ткани мозга. 1 — щука, 2 — лягушка, 3 — черепаха, 4 — голубь, 5 — крыса

В основе этого уравнения лежит формула Аррениуса:

$$N' = N_0 e^{-\frac{\mu}{RT}},$$

где N' — концентрация активных молекул, N_0 — концентрация неактивных молекул, а μ — постоянная величина, характерная для данного вида молекул и выражающая количество избыточной энергии, которое необходимо придать неактивной молекуле, чтобы она превратилась в активную и смогла вступить в реакцию.

Результаты. В естественных условиях у разных животных ферменты действуют при разных температурах: у теплокровных при температуре тела 37—39°, у холоднокровных в зависимости от температуры окружающей среды. Поэтому изучение влияния температуры на активность ферментов, в том числе и фосфатаз, оказывается интересным и с точки зрения приспособленности ферментных систем к естественным колебаниям температуры среды.

Литературные данные о неодинаковой теплоустойчивости пищеварительных ферментов представителей разных классов позвоночных свидетельствуют о том, что по строению белковой части эти ферменты не вполне идентичны. Наибольшая скорость инактивации при воздействии высокой температуры свойственна пищеварительным ферментам холоднокровных животных, живущих при низких температурах (рыбы), а наименьшая скорость — теплокровным животным. Промежуточное положение занимают ферменты амфибий и рептилий, что становится понятным, если учесть температурный режим их существования (4).

Полученные нами результаты (рис. 1) показывают, что с повышением температуры выше 37° щелочная фосфатаза у водных животных (щука и лягушка) обнаруживает резкое уменьшение активности. Эти животные, в силу своего образа жизни, особенно чувствительны к повышению температуры. Такая высокая температурная чувствительность щелочной фосфатазы объясняется (можно думать, как и у пищеварительных ферментов) отличиями в строении молекулы фермента, вероятно ее белковой части.

У сухопутных животных (черепаха, голубь, крыса) кривая активности щелочной фосфатазы при возрастании температуры выше 37° продолжает подниматься, как и до того.

Температура около $33-37^{\circ}$ — это своего рода критическая температура: до достижения этой точки активность и кислой, и щелочной фосфатаз увеличивается довольно равномерно; перейдя эту температуру, кислая фосфатаза у всех исследованных животных обнаруживает дальнейшее и значительное увеличение активности. Таким образом, молекулы кислой фосфатазы более термостабильны, чем молекулы щелочной фосфатазы.

Разный ход температурных кривых обеих фосфатаз находит свое выражение и в разных температурных коэффициентах этих двух ферментов. Температурные коэффициенты кислой фосфатазы мозга у всех исследованных видов позвоночных выше, чем температурные коэффициенты щелочной фосфатазы.

Для того чтобы охарактеризовать кислую и щелочную фосфатазу мозга позвоночных с точки зрения их энергии активации, мы использовали средние величины активности фосфатаз при разных температурах по всем классам позвоночных. В интервале температуры от 10 до 37° для щелочной фосфатазы получена величина энергии активации порядка $8,000$ г-кал, для кислой фосфатазы — порядка $11,00$ г-кал.

Для кислой фосфатазы можно также воспользоваться интервалом $10-46^{\circ}$, что дает ту же величину энергии активации (рис. 2).

Прямолинейный ход кривых (рис. 2) логарифма активности, отнесенного к $1/T$, показывает, что и кислая и щелочная фосфатазы снижают энергию активации катализируемой реакции равномерно в широком интервале температур.

Величина энергии активации является качественной характеристикой ферментов. Если судить по этому признаку, то следует признать, что кислая и щелочная фосфатазы — различные ферменты.

Менее высокая величина энергии активации для реакции, катализируемой щелочной фосфатазой, говорит о большей эффективности этого фермента по сравнению с кислой фосфатазой.

Большая эффективность щелочной фосфатазы, цитоплазматическая ее локализация, связь ее активности с высотой функционального развития мозговых образований, наивысшая активность в филогенетически молодых, высших по функции отделах мозга (², ⁵) — все это позволяет думать о том, что щелочная фосфатаза является филогенетически более молодым ферментом, чем ядерная кислая фосфатаза.

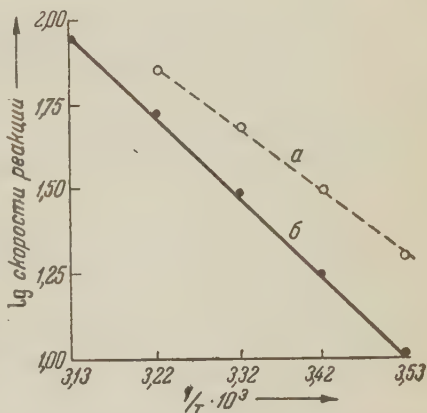


Рис. 2. Энергия активации (μ) щелочной (а) и кислой (б) фосфатаз мозга позвоночных: а — $\mu = 7,900$ г-кал, б — $\mu = 10,487$ г-кал

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
6 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Благовещенский, Биохимические основы эволюционного процесса у растений, Изд. АН СССР, 1950. ² Д. Домьян, ДАН, 226, № 3 (1959). ³ К. С. Dixon, Biochem. J., 30, 1482 (1936). ⁴ Х. С. Коштоянц, П. А. Коржувев, Зосл. журн., 13, 71 (1934). ⁵ Е. В. Чирковская, Изв. АН СССР, сер. биол., № 6, 19 (1956).

Член-корреспондент АН СССР В. Ф. КУПРЕВИЧ, М. М. ГОЛЛЕРБАХ,
Е. Н. МОИСЕЕВА, В. П. САВИЧ и Т. А. ЩЕРБАКОВА

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГРУНТОВ, ПОЧВ И ЛИШАЙНИКОВ ВОСТОЧНОЙ АНТАРКТИДЫ

Материал, послуживший основанием для настоящей работы, был собран М. М. Голлербахом, проводившим ботанические исследования в Антарктиде в январе — марте 1957 г. в составе континентального отряда Советской антарктической экспедиции.

Растительный мир Антарктиды отличается рядом своеобразных черт и складывается в основном из водорослей, лишайников и мхов. Условия существования этих растений в Антарктиде также своеобразны и исключительно суровы. Поэтому выяснение степени жизненности антарктических растений и интенсивности их биологического воздействия на субстрат представляет значительный интерес.

Одним из наиболее простых и доступных методов установления суммарной биологической активности почвы является определение активности содержащихся в ней ферментов ⁽¹⁾. Недавно была показана применимость этого метода и в отношении лишайников ⁽²⁾. В настоящей работе сообщаются первые результаты исследований, проведенных указанным путем в целях характеристики биологической активности грунтов, почв и лишайников, собранных в районе основной базы Советской антарктической экспедиции — поселка Мирный.

В пробах грунтов и почв определялась активность каталазы и инвертазы по методике, описанной В. Ф. Купревичем и Т. А. Щербаковой ⁽³⁾. Все пробы при сборе проводились до воздушно-сухого состояния. Определения проведены 10—15 VII 1957 г.

Значительная активность обоих ферментов обнаружена в мелкоземях, более или менее богатых водорослями (табл. 1). Активность каталазы и инвертазы в пробах №№ 44 и 81, собранных на защищенных участках среди скал, примерно равна активности этих ферментов в торфяно-болотных или минеральных луговых почвах. Сравнительно высокая активность каталазы наблюдалась также в плотной, пылевой почве (проба № 95), пронизанной перьями и пухом пингвинов.

Из числа других проб грунтов и почв, в которых определялась активность ферментов, известный интерес представляют №№ 191 и 263. Это в одном случае тяжелый суглинок с отслаивающейся черноватой пленкой на поверхности и в другом — солончак, местами с коркой и соляными выцветами. Активность каталазы в пробах составила 21,8 и 15,1 см³; инвертаза в этих пробах не обнаружена. В других исследованных пробах активность ферментов либо не обнаружена, либо она составляла незначительную величину, нередко едва выходящую за пределы вероятной ошибки опыта.

Ферментативная активность проб №№ 44 и 81 обязана водорослям и продуктам их жизнедеятельности. В пользу этого говорит высокий температурный коэффициент Q_{10} инвертазы проб, составляющий 1,96—2,0. Температурный коэффициент Q_{10} инвертазы бактерий и грибов обычно не превышает 1,5—1,6.

Биологическая активность грунтов и почв Восточной Антарктиды
(активность каталазы в кубических сантиметрах O_2 за 2 мин. при 22°; активность инвертазы в миллиграммах глюкозы на 1 г почвы за сутки при 30°)

Проба	Каталаза	Инвертаза
О. Хасуэлл на рейде Мирный, западный склон: Проба № 44. Защищенное место среди скал, вблизи пресного озера; мелкозем, пронизанный синезелеными водорослями. 27 I 1957 г.	17,4	79,65
Проба № 81. Участок мелкозема, защищенный выступом скалы; с поверхности мелкие чешуйки зеленой водоросли <i>Prasiola</i> . 30 I 1957 г.	21,2	92,49
Проба № 86. Ложбина среди скал; пятна суглинка, слегка позеленевшие от водорослей. 30 I 1957 г.	1,8	3,08
Проба № 95. Долина, защищенная от ветра; очень плотная почва, упругая от пронизывающих ее перьев пингвинов. 30 I 1957 г.	9,2	4,53
О. Хасуэлл, юго-западный склон: Проба № 111. Плоский участок за скалой; супесчаная влажная почва под россыпью мелкозема. 31 I 1957 г.	3,7	2,71
О. Хасуэлл, главная долина, делящая остров с запада на восток: Проба № 135. Наклонный участок у скалы; сухой крупнозернистый песок. 1 II 1957 г.	1,0	2,3
Проба № 139. Скалы над долиной; пятно глинистой растрескавшейся на полигоны почвы, чуть присыпанное мелкоземом, среди камней на каменном ложе. 1 II 1957 г.	2,5	3,89
Проба № 191. Скалы над долиной; тяжелая суглинистая подсыхающая почва в выемке среди скал. 3 II 1957 г.	21,8	0,17
Архипелаг Хайджамп, к северу от оазиса Бангера; о-в у ледника Ременхус: Проба № 221. Влажный суглинок среди моренных отложений. 10 II 1957 г.	1,0	1,07
Проба № 224. Выходы коренных пород; песок в ложбине среди скал. 10 II 1957 г.	1,1	1,15
Оазис Бангера; северо-восточная часть основного массива: Проба № 263. О. Кашалот; большой солончак у высыхающего замкнутого соленого озера. 11 II 1957 г.	15,1	0,73
Проба № 271. О. Черный; суглинистый мелкозем в ложбинке среди скал. 11 II 1957 г.	2,0	0,63
Оазис Бангера; основной массив, долина большого разлома: Проба № 330. Тяжелый влажный суглинок среди камней вблизи озера. 13 II 1957 г.	1,6	0,18
Проба № 508. Плотный суглинок среди камней в скалах над долиной. 28 II 1957 г.	1,6	0
Оазис Бангера; западная часть основного массива: Проба 370. Высокий берег озера; пятно тяжелого суглинка под нависающим большим камнем. 14 II 1957 г.	1,3	1,16
Оазис Бангера; центральная часть основного массива: Проба № 404. Участок сухого суглинка с легкими выцветами солей в 2 км к северу от станции. 19 II 1957 г.	2,3	0
Проба № 430. Участок рыхлой супеси у основания скалы вблизи станции. 20 II 1957 г.	1,8	0,79
Оазис Бангера; район фиордов северной части основного массива: Проба № 481. Полуостров в районе залива Михаила; значительные участки мелкозема среди сильно сглаженных скал. 25 II 1957 г.	1,5	0,31
Оазис Бангера; восточная окраина основного массива вдоль кромки ледникового щита: Проба № 497. Пятна суглинка среди камней. 28 II 1957 г.	1,9	0,13
Оазис Бангера; выходы скал к юго-западу от основного массива за ледником Скотта (Заснеженный оазис); Проба № 438. Пятно песка среди камней. 24 II 1957 г.	0,7	0,49
Оазис Бангера; выходы суши на северо-северо-запад от основного массива за ледником Эдисто (Малый оазис); Проба № 545. Остров на юге Малого оазиса; влажный песок на северном склоне острова. 2 III 1957 г.	1,8	2,6
Моренный вал за скалами Грейс около 15 км к югу от оазиса Бангера: Проба № 469. Участки песка среди крупных моренных отложений. 24 II 1957 г.	0,4	0

Реакция разложения H_2O_2 в пробах №№ 191 и 263, вероятно, обязана неорганическим катализаторам — соединениям марганца или железа, входящим в состав черноватой поверхности пленки или солевых выцветов.

Высокая биологическая активность некоторых поверхностных отложений в Антарктиде указывает на наличие почвообразовательных процессов. Эти процессы, однако, приурочены к весьма незначительным, укрытым скалами площадкам. В подавляющем большинстве собранные с поверхности пробы не имеют признаков биологической активности, свойственной почве, и представляют собой различные грунты.

Биологическая активность субстрата, обязанная водорослям и продуктам их жизнедеятельности, обнаружена только на о. Хасуэлл, тогда как в оазисе Бангера и прилежащих к нему районах, несмотря на широкое развитие наземных водорослей и достаточно полное обследование территории, почвообразовательные процессы установить не удалось. Отличительной чертой о. Хасуэлл является большое количество органических веществ, вносимых в субстрат с пометом морских птиц, главным образом пингинов, в массе гнездящихся на острове. Обилие органики определяет здесь и специфический состав водорослей, в первую очередь наличие массовых разрастаний нитрофильных форм — пластинчатой зеленой водоросли *Prasiola* и синезеленых водорослей из пор. *Oscillatoriales*. В оазисе Бангера, где гнездовья пингинов отсутствуют, указанных форм водорослей нет, и на поверхности субстрата преобладают синезеленые водоросли из пор. *Nostocales*, развитие которых не связано с присутствием в субстрате азотсодержащих органических веществ.

Все это приводит к выводу, что в Антарктиде почвообразовательные процессы возможны только на основе достаточного накопления органических веществ, создаваемых пометом морских птиц. Органические вещества, создаваемые только растительностью, для этого недостаточны, так как они разлагаются и выветриваются быстрее, чем может идти процесс их накопления.

Для исследования состава и активности ферментов у лишайников были взяты два вида — *Neuropogon antarcticus* (DR.) Savicz (= *Usnea antarctica* DR.) и *Neuropogon sulphureus* (Koenig) Elenk. Эти типично кустистые лишайники из сем. *Usneaceae* были собраны 31 I и 3 II 1957 г. со скало о. Хасуэлл (на рейде Мирный), где они растут в значительных количествах на скалах в защищенных от ветра местах. У них определялись как внутриклеточные, так и внеклеточные ферменты по методике, описанной ранее (2, 4). У обоих видов активность ферментов оказалась довольно значительной (табл. 2).

Таблица 2

Активность внутриклеточных и внеклеточных ферментов лишайников Восточной Антарктиды (опыты 1958 г.: экспозиция 16 час. при 37°)

Вид лишайника	Типы ферментов	Амилaza	Инвертаза	Целлюлаза	Лихенaза	Уреаза	Аспарагиназа	Зимаза	Каталаза	Пероксидаза	Оксидаза	Фенолаза	Тирозиназа
<i>Neuropogon antarcticus</i> (DR.) Savicz	Внутриклеточные	β++	++	(+)	+	(+)	(+)	+	++	++	++	+	(+)
	Внеклеточные	β++	++	++	+	(+)	(+)	(+)	++	++	+	+	(+)
<i>Neuropogon sulphureus</i> (Koenig) Elenk.	Внутриклеточные	β++	++	(+)	(+)	(+)	+	++	++	—	(+)	(+)	—
	Внеклеточные	β++	(+)	+	+	(+)	+	+	++	—	—	—	—

Примечание. Знак — отсутствие действия фермента; знак (+) следы действия фермента; знак + явное действие фермента; знак ++ высокая активность фермента (субстрат переработан полностью); знак β обозначает β-амилазу.

Сопоставление полученных данных показывает, что два близких, но разных вида лишайника, растущих на однотипном каменистом субстрате, несколько различаются по составу ферментов и более значительно — по их активности. Это различие следует приписать прежде всего видовым особенностям самих лишайников.

В лишайнике *N. antarcticus* найдены такие гидролитические ферменты, как β-амилаза, инвертаза и даже целлюлаза, причем все с высокой активностью (кроме внутриклеточной целлюлазы). Высокую активность показали у этого вида и окислительные ферменты.

Образцы другого вида — *N. sulphureus* — также содержали вышеуказанные гидролитические ферменты, но они показали здесь меньшую актив-

ность. Действие внеклеточной инвертазы и внутриклеточной целлюлозы было едва заметным. Из окислительных ферментов у данного вида лишайника была обнаружена высокая активность только внеклеточной каталазы умеренная — внутриклеточной.

У обоих видов в целом умеренную и слабую активность показали лихезаза, уреаза, аспарагиназа и зимаза, за исключением внутриклеточной N. sulphureus, которая проявила довольно высокую активность. Действие пирозиназы было едва заметным только у N. antarcticus.

Имеющиеся в нашем распоряжении данные показывают, что по составу ферментов исследованные лишайники из Антарктиды в значительной мере сходны с лишайниками рода *Usnea* из наших северных лесов, но активность этих ферментов у последних более высокая. Существенно также, что оба испытанных вида лишайника и в антарктических условиях содержали усниновую кислоту, вообще широко свойственную лишайникам из сем. *Usneaceae*. Так, из образцов N. antarcticus была выделена усниновая кислота в количестве около 1,84%, из образцов N. sulphureus — в количестве около 1,65%. Полученная усниновая кислота плавилась при 198—200°.

Сказанное позволяет заключить, что в крайне суровых условиях Антарктиды испытанные лишайники обладают достаточной биологической активностью, обеспечивающей им нормальное течение жизненных процессов, образование и накопление свойственных им химических веществ. Для более широких обобщений необходимы дальнейшие исследования.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР
Лаборатория физиологии и систематики низших растений
Академии наук СССР

Поступило
26 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Ф. Купревич, ДАН, 79, № 5 (1951). ² В. Ф. Купревич, Е. Н. Моисеева, ДАН, 115, № 6 (1957). ³ В. Ф. Купревич, Т. А. Щербакова, Изв. АН БССР, сер. биол., № 2 (1956). ⁴ Е. Н. Моисеева, Бот. журн., 43, № 1 (1958).

Г. П. БЕЛОСТОКОВ

О МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЧНОСТИ РОСТА ГОДИЧНЫХ ПОБЕГОВ ДРЕВЕСНЫХ РАСТЕНИЙ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 28 II 1959)

Изучение морфологической структуры годичных побегов у древесных растений выявило важную закономерность, которая выражается в морфологической цикличности их роста. Все годичные побеги разных порядков у своего основания имеют сближенные междоузлия, на середине побегов они увеличиваются, а к верхушке опять уменьшаются. Согласно теории Н. П. Кренке⁽³⁾, такое изменение длины междоузлий годичных побегов объясняется их циклическим старением и омоложением (малый цикл). Наши наблюдения и анализ большого количества годичных побегов древесных растений не подтвердили это положение.

В строении годичных побегов действительно существует изменение длины междоузлий по типу одновершинной кривой, но это происходит не по причине старения годичных побегов в их малом цикле развития. Это явление обуславливается цикличностью функции конуса нарастания побегов.

Побеги всех древесных растений вначале нарастают моноподиально, и независимо от того, отмирает их конус нарастания или нет, длина междоузлий изменяется по типу одновершинной кривой; вершина ее находится не в середине побегов, а смещена к их верхушкам. Побеги энергично растут до известного предела, затем начинается крутой спад их роста с последующим полным прекращением в этом вегетационном периоде. В новом вегетационном периоде начинается новый бурный рост побегов, затем затухание, и так в течение всей жизни растений. По Н. П. Кренке, как отмечалось, это происходит в связи с периодическим старением и омоложением клеток конуса нарастания. Мы видим объяснение этого явления в другом.

Морфологическая цикличность роста, которая определяет морфологическую цикличность побегов, происходит по причине циклической деятельности конуса нарастания побегов. Цикличность деятельности конуса нарастания вызвана всей эколого-филогенетической историей древесных растений и представляет приспособительную реакцию к внешним условиям. Ослабление его деятельности происходит не по причине периодического старения, а обусловлено внешними условиями. Весь внутри- и внепочечный рост побегов определяется соответствующим распределением этого процесса в течение определенного времени.

Образовательная ткань чутко отзывается на эти изменения, перестраивая свою деятельность в течение вегетационного периода, а вместе с ней — и характер образующихся элементов побегов. При весеннем росте побегов не происходит их омоложения, а только вновь возобновляется деятельность конуса нарастания, которая вначале замедлялась и изменялась, а затем совершенно прервалась неблагоприятными условиями.

Периодичность деятельности конуса нарастания проявляется не только в цикличности роста годичных побегов, но также в морфологическом характере образующихся метамер, в качественной периодичности их морфологических черт. Наибольшую деятельность конус нарастания проявляет в конце весны и в первой половине лета, наименьшую во второй половине лета и осенью. Но это не значит, что она выражается обязательно при вне-

почечном развитии побегов: чаще она наблюдается, напротив, в почках (при внепочечном развитии она просто нагляднее). Если цикличность деятельности конуса нарастания проявляется внутри почек, то, по Н. П. Кренке, образовательная ткань стареет уже в почках, чего в действительности не наблюдается.

Во время роста и развития годовичных побегов не происходит циклического старения или омоложения, но совершается их общее старение. Уменьшение размеров годовичных побегов к периферии крон нельзя объяснить одним их старением. При этом следует учитывать закономерности архитектуры древесных растений (⁴). Уменьшение размеров годовичных побегов не всегда представляет собой ослабление их жизненного потенциала. Скорее оно вызвано формообразовательными причинами, соответствующими приспособительными реакциями к окружающей среде.

Кренке утверждает, что переход побегов к цветению означает накопление максимума признаков старения. У древесных растений не представляется возможным подтвердить это положение с полным основанием. Изучение взаимосвязи между ростом и развитием вегетативных и генеративных побегов, а также расположения их на материнских ветвях позволяют выделить следующие случаи:

- 1) расположение генеративных побегов вверху, а вегетативных внизу (яблоня);
- 2) расположение генеративных побегов внизу, а вегетативных вверху (ильм низкий);
- 3) расположение генеративных побегов между вегетативными (ива ланцетолистная);
- 4) расположение генеративных побегов по всей длине материнской ветви, а вегетативные побеги занимают верхушечное центральное положение (клен ясенелистный).

Как можно заметить, соотношение в расположении генеративных и вегетативных побегов определяется меньше всего накоплением максимума старения, но в этом случае имеют большое значение биологические особенности вида, характер цветения и опыления. Например, у ильма низкого, цветущего до распускания листьев, генеративные побеги всегда располагаются ниже вегетативных и распускаются раньше последних.

Генеративные побеги можно разделить на три группы: не специализированные, специализированные, резко специализированные (⁵). Тогда по теории Н. П. Кренке выходит, что резко специализированные генеративные побеги обладают наименьшим жизненным потенциалом. На самом же деле такая специализация вызвана особенностями нарастания и ветвления растений. Растения, обладающие резко специализированными генеративными побегами, всегда нарастают моноподиально и формируют ажурные кроны; растения, имеющие неспециализированные генеративные побеги, нарастают симподиально и образуют плотные кроны.

Структурное старение генеративных и вегетативных побегов осуществляется посредством коррелятивных связей с определенным возрастом растений. Наличие такой связи отмечено еще А. Н. Бекетовым (¹, ²). У древесных растений существует только одно прогрессивное старение органов и частей в большом цикле развития, которому соответствует периодическое омоложение одноименных органов и частей. Это выражается в циклической смене генеративных и вегетативных побегов высших порядков, вегетативных ветвей и сучьев в течение онтогенеза древесных растений.

Смоленский государственный
педагогический институт

Поступило
15 I 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Бекетов, Журн. Мин. народн. просв., отд. 2 (1858). ² А. Н. Бекетов, Учебник ботаники, изд. 2, СПб, 1897. ³ Н. П. Кренке, Теория циклического старения и омоложения растений, М., 1940. ⁴ В. Ф. Раздорский, Анатомия растений, М., 1949. ⁵ И. Г. Серебряков, Морфология вегетативных органов высших растений, М., 1952.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. Ф. КАЛИНКЕВИЧ и Г. В. УДОВЕНКО

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ УСЛОВИЙ ПИТАНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ
АМИНОКИСЛОТ В РАСТЕНИЯХ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 25 II 1959)

Поступающий из почвы в корневую систему растений минеральный азот очень быстро синтезируется в аминокислоты. Первой аминокислотой, образующейся при этом, является аланин, а затем дикарбоновые кислоты⁽²⁾. Далее в процессах переаминирования образуются другие, более сложные аминокислоты. В надземные органы (стебли, листья) при нормальных условиях, как правило, поступает не минеральный азот, а азот в виде аминокислот^(1, 2). За счет этих аминокислот в листьях происходит синтез белков. На образование отдельных аминокислот оказывает влияние обеспеченность растений элементами минерального питания. В ряде опытов показано, что недостаток фосфора снижает содержание свободных аминокислот в растениях⁽³⁾, недостаток калия повышает их содержание^(4, 6). Под влиянием хлора содержание свободных аминокислот в растениях увеличивается^(7, 8).

Однако исследование для данной цели листьев, как это делается некоторыми авторами^(4, 6), не может в достаточной степени точно характеризовать изменения первоначального синтеза аминокислот. В листьях идут, с одной стороны, интенсивные процессы переаминирования и дезаминирования, а с другой, — процессы включения аминокислот в белковую молекулу. Наиболее правильным было бы проводить исследование непосредственно пасоки. Но для нас этот метод был практически неприменим, так как одно из растений, с которым мы работали, — конопля — выделяет очень мало пасоки, необходимой для исследования.

Поэтому в своих опытах мы брали для исследования стебли, именно нижнюю их часть, содержание в которой свободных аминокислот в известной степени отражает содержание их в корнях⁽¹⁾.

Наши исследования проводились с однодомной коноплей и с кукурузой в условиях вегетационного домика.

Методика. Опыт с однодомной коноплей проводился на дерново-подзолистой, среднесуглинистой почве, предварительно известкованной до полной гидротитической кислотности. В каждый сосуд вносилось по 5 кг почвы + 2,5 кг кварцевого песка. Перед набивкой сосудов в почву было внесено по 0,283 г P_2O_5 в виде $Ca(H_2PO_4)_2$ и по 0,657 г K_2O в виде KCl . Полив сосудов производился ежедневно дистиллированной водой по весу до 60% от полной влагоемкости. Посев конопли произведен 16 V. Дополнительно к питательным веществам, внесенным до посева, со 2 VI по 10 VII в 4 подкормки в сосуды было внесено: по 1,716 г азота в форме, указанной в схеме опыта (все варианты); по 1,716 г серы (вариант № 5); по 1,928 г хлора (варианты №№ 3 и 4) и по 3,172 г K_2O (вариант № 3). Кроме того, в качестве общего фона по всем вариантам было внесено по 2,0 г P_2O_5 в виде $Ca(H_2PO_4)_2$.

Кукуруза (сорта Пионерка Севера, раннеспелый и Краснодарский-47, среднепоздний) выращивалась на аналогичной почве, но без известкования.

В сосуды (согласно схеме опыта) вносилось по 2,0 г азота в виде NH_4NO_3 , 1,0 г. P_2O_5 в виде порошковидного суперфосфата и 2,0 г K_2O в виде KCl . Посев произведен 12 VI.

Для анализа использовались: у конопли нижние $\frac{2}{3}$ стебля, у кукурузы два нижних междоузлия. Работа проводилась с коноплей со свежим материалом, фиксированным кипящим 96% этиловым спиртом в течение 20 мин., а с кукурузой — с сухим материалом. Аминокислоты экстрагировались из стеблей шестью порциями 75% спирта. Спиртовой экстракт выпаривался на водяной бане, осадок растворялся в воде, раствор фильтровался, выпаривался вновь на бане досуха, и аминокислоты растворялись в 1 мл воды, подкисленной HCl .

Количественное определение аминокислот проводилось методом хроматографии на бумаге с использованием растворителя *n*-бутанол — уксусная кислота — вода в объемных отношениях 4 : 1 : 1. Бумага — № 2 Ленинградской фабрики. На бумагу наносилось микропипеткой по 0,0171—0,0285 мл (для конопли) и 0,0234—0,0624 мл (для кукурузы) раствора аминокислот. Аминокислоты разгонялись путем 5-кратного пропускания растворителя через бумагу с последующим стеканием растворителя с бумаги на последнем этапе экспозиции в течение 5 час. (для разделения нижних аминокислот: аланина, пролина, тирозина, триптофана, γ -аминомасляной кислоты, валина, фенилаланина, лейцина и норлейцина) или в течение 80 час. (для разделения верхних аминокислот: цистина, орнитина, лизина, гистидина, аспарагина, аргинина, глутамина, аспарагиновой и глутаминовой кислот, серина, глицина и треонина). Идентификация аминокислот проводилась с помощью метчиков. Проявление хроматограмм 0,5% раствором нингидрина в ацетоне с последующей экспозицией в течение 36 час. в темноте, при комнатной температуре.

Так как с нингидрином различные аминокислоты дают различную окраску — от розовой до интенсивно фиолетовой, в зависимости от природы аминокислоты и ее количества (что сильно затрудняет количественное определение аминокислот на колориметре), то хроматограммы затем обрабатывались раствором азотнокислой меди в ацетоне (1 мл насыщенного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в 100 мл ацетона). С этим реактивом все аминокислоты на проявленных нингидрином хроматограммах дают однотонную красную окраску. Окрашенные пятна аминокислот вырезались, и краситель экстрагировался в пробирках с 6 мл метилового спирта в течение нескольких часов. Оптическая плотность растворов измерялась против контроля на фотоэлектрокolorиметре с синим светофильтром ($\lambda = 420 \text{ м}\mu$) в кюветах с рабочей толщиной 10 мм. Содержание аминокислот в пробах вычислялось по соответствующим калибровочным графикам. При построении калибровочных графиков стандартные растворы каждой аминокислоты хроматографировались в тех же условиях, что и испытуемые растворы, и точно так же подготавливались к фотометрированию. Представленные данные являются средними из 4 параллельных определений.

Результаты. В стеблях конопли были обнаружены в свободном состоянии цистин, орнитин, лизин, гистидин, аспарагин, аргинин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты, серин, глицин, аланин, пролин, тирозин, триптофан, валин, фенилаланин, лейцин, норлейцин и неидентифицированная аминокислота с $R_f \approx 0,4$. Отсутствует полностью глутамин. Из свободных аминокислот в количественном отношении преобладают аспарагиновая кислота, валин, фенилаланин и амид аспарагин.

Исследования показали, что хлор несколько увеличивает в стеблях конопли общее содержание свободных аминокислот, а из отдельных аминокислот — содержание лизина, аспарагиновой кислоты и тирозина.

При усилении калийного питания (табл. 1, варианты №№ 3 и 4) содержание свободных аминокислот увеличивается еще больше. Характерно, что увеличение содержания суммы аминокислот в стеблях конопли под влиянием калия идет за счет некоторых аминокислот, образующихся на первых

Влияние форм удобрений на содержание свободных аминокислот в стеблях конопли в миллиграммах на 100 г сырого веса

Свободная аминокислота	Вар. № 1 Ca(NO ₃) ₂	Вар. № 2 NH ₄ OH	Вар. № 3 NH ₄ OH + KCl	Вар. № 4 NH ₄ Cl	Вар. № 5 (NH ₄) ₂ SO ₄
Цистин + цистеин	следы	нет	следы	следы	следы
Орнитин	следы	следы	2,4	следы	следы
Лизин	4,1	следы	8,0	1,2	4,1
Гистидин	есть	нет	есть	следы	следы
Аспарагин	4,9	нет	8,3	следы	следы
Аргинин	следы	нет	следы	следы	следы
Аспарагиновая кислота	5,3	2,0	23,0	3,8	8,1
Серин	0,6	0,3	0,3	0,2	0,5
Глицин	нет	нет	следы	нет	нет
Глутаминовая кислота	3,6	1,6	4,9	1,9	3,3
Х-аминокислота	есть	следы	есть	следы	следы
Аланин (α + β)	2,6	2,3	3,5	2,6	3,3
Пролин	много	нет	следы	нет	есть
Тирозин	нет	2,1	5,3	6,7	следы
Триптофан	5,7	нет	следы	следы	нет
Валин + фенилаланин	17,6	4,3	8,7	4,9	13,5
Лейцин + норлейцин	6,0	2,1	2,5	2,1	3,3
Сумма свободных аминокислот	50,4	14,7	66,9	23,4	36,1

этапах синтеза их из минерального азота — аланина, аспарагиновой и глутаминовой кислот, а также за счет лизина, орнитина, тирозина, валина. Содержание других аминокислот (серина, лейцина, триптофана и цистина), образующихся позднее и главным образом за счет переаминирования дикарбоновых аминокислот и аланина, практически не изменяется от усиления калийного питания. Одновременно с этим калий увеличивает содержание аспарагина, усиливая, по-видимому, наряду с синтезом аминокислот также и их дезаминирование. В то же время в листьях конопли, анализ которых производился а тот же срок (23 VII), в данном случае отмечено увеличение содержания белка с одновременным снижением содержания суммы сахаров, особенно моносахаров; количество же растворимого азота в листьях практически не изменяется. По-видимому, это указывает на то, что притекающие сюда из корней свободные аминокислоты быстро вовлекаются в дальнейший синтез, включаются в белковую молекулу.

Сера при аммиачном питании (табл. 1, варианты №№ 2 и 5) увеличивает в стеблях конопли количество лизина, аспарагиновой и глутаминовой кислот, аланина, валина и фенилаланина, а также и сумму свободных аминокислот.

В отличие от исследований, проведенных другими авторами (5), нами обнаружены заметные различия в содержании свободных аминокислот в стеблях конопли при нитратном и аммиачном источниках азотного питания. По нитратам наблюдалось увеличение общего количества аминокислот, в первую очередь за счет валина, фенилаланина, триптофана, лизина и некоторых других.

Исследования показывают (табл. 1, варианты №№ 1, 2 и 5) известное тождество в содержании ряда аминокислот по нитратам и сульфатам — лизина, валина, фенилаланина и дикарбоновых аминокислот, — при сохранении различия по содержанию других аминокислот в этих вариантах. Известный параллелизм в количественном содержании ряда аминокислот в стеблях конопли, выращенной по сульфатам и нитратам, позволяет предполагать некоторую общность в процессах восстановления в растениях сульфатов и нитратов.

В стеблях кукурузы обнаружены в свободном состоянии цистин, лизин, аспарагин, аргинин, глутамин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты,

серин, глицин, треонин, α-аланин, β-аланин, тирозин, γ-аминомасляная кислота, валин, лейцин, норлейцин и неидентифицированная аминокислота с $R_f \simeq 0,45$.

Исследования показали, что в кукурузе, как и в конопле в предыдущем опыте, содержание свободных аминокислот в стеблях во второй половине вегетации сильно изменяется в зависимости от условий калийного питания. При калийном голодании содержание всех аминокислот сильно снижается, а некоторых из них не удается обнаружить вообще (табл. 2).

Таблица 2

Влияние калия на содержание свободных аминокислот в стеблях кукурузы в миллиграммах на 100 г сухого вещества

Свободная аминокислота	Раннеспелый сорт Пионерка Севера				Среднеспелый сорт Краснодарский-47			
	26 VIII		9 IX		26 VIII		9 IX	
	НРК	НР	НРК	НР	НРК	НР	НРК	НР
Цистин + цистеин	9	нет	следы	нет	4	нет	следы	нет
Лизин	19	нет	следы	нет	22	следы	следы	следы
Аспарагин	71	следы	30	следы	49	(183) ?	следы	нет
Аргинин	нет	нет	нет	нет	следы	нет	нет	нет
Глютамин	следы	следы	нет	следы	0,2	нет	нет	нет
Аспарагиновая кислота	нет	нет	следы	нет	следы	24	следы	нет
Серин	нет	нет	нет	нет	16	следы	нет	нет
Глицин	12	нет	2	нет	15	нет	нет	нет
Глютаминовая кислота	5	нет	следы	нет	19	0,7	нет	нет
Треонин	5	нет	следы	нет		нет	следы	нет
Х-аминокислота	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет	нет
α-аланин	54	26	32	9	90	33	25	18
β-аланин	нет	нет	следы	нет	нет	нет	нет	нет
Тирозин	10	нет	следы	нет	12	нет	следы	нет
γ-аминомасляная кислота	16	нет	следы	нет	44	следы	следы	нет
Валин	10	нет	5	следы	20	20	следы	следы
Лейцин + норлейцин	следы	следы	3	следы	10	14	следы	следы
Сумма аминокислот	202	26	72	9	230,2	(274,7) ?	25	18

Кроме того, оказалось, что по мере старения растений количество свободных аминокислот в стеблях заметно уменьшается.

Всесоюзный институт удобрений
и агропочвоведения

Поступило
21 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Л. Курсанов, О. Ф. Туева, А. Г. Верещагина, Физиол. раст., 1, в. 1, 12 (1954). ² Ф. В. Турчин, М. А. Гуминская, Е. Г. Плышевская, Физиол. раст., 2, в. 1, 3 (1955). ³ О. Н. Кулаева, Е. И. Силина, А. Л. Курсанов, Физиол. раст., 4, в. 6, 520 (1957). ⁴ Б. П. Плешков, Ш. Иванко, Г. В. Антонова, ДАН, 117, 6, 1070 (1958). ⁵ П. А. Власюк, Е. С. Косматый, З. М. Климовицкая, Физиол. раст., 4, в. 5, 432 (1957). ⁶ F. J. Richards, E. Berger, jr., Ann. Bot., 18, 69, 15 (1954). ⁷ N. Shimose, J. Sci. Soil and Manure, Japan, 27, 5, 193 (1956). ⁸ N. Shimose, A. Mifune, J. Sci. Soil and Manure, Japan, 27, 6, 215 (1956).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Ю. В. РАКИТИН и А. Д. ПОТАПОВА

ВЛИЯНИЕ 2,4-Д И ХЛОР-ИФК НА ТРАНСПИРАЦИЮ
И НЕКОТОРЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА ПРОТОПЛАЗМЫ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 24 II 1959)

Установлено, что гербицидные дозы 2,4-Д и некоторых других химических препаратов вызывают в растениях ряд существенных нарушений. К ним относится резкое ослабление фотосинтеза (^{1,3,4,11}), значительные сдвиги в интенсивности и характере дыхания (^{2,5,6}), существенные изменения в углеводном (^{8,10,13}) и азотистом обмене (^{7,9,12}).

Таблица 1

Действие 2,4-Д и хлор-ИФК на транспирацию листьев подсолнечника и овса. (Растения обработаны в возрасте 10 дней; определения вели через 7 дней после обработки)

Гербициды	Подсол- нечник		Овес	
	мг *	%	мг *	%
Контроль	44,4	100	20,4	100
0,075% 2,4-Д	40,2	90,6	19,2	94
0,15% 2,4-Д	33,6	75,7	18,2	89,1
1% хлор-ИФК+4% ОП-7	33,4	75,3	35,8	175,0
2% хлор-ИФК+8% ОП-7	31,3	70,5		

* Интенсивность транспирации выражена здесь в миллиграммах воды на грамм сухого вещества за 6 мин.

давно выдвинута гипотеза (^{21,22}), что действие 2,4-Д в стимулирующих дозах связано с понижением активности пектинметилэстеразы, в результате чего изменяется проницаемость клеточных стенок.

В настоящей статье мы сообщаем результаты своих исследований (1953—1954 гг.) по выяснению действия 2,4-Д (натриевая соль) и хлор-ИФК (изопропиловый эфир 3-хлорфенилкарбаминовой кислоты) на транспирацию и водоудерживающую способность листьев, а также на вязкость и проницаемость протоплазмы клеток растений подсолнечника сорта Саратовский, овса Московский А-315 и сорняка мокрицы (*Stellaria media*). Указанные гербициды брали в виде химически чистых препаратов. Растения выращивали в вегетационных сосудах, где строго поддерживалась одинаковая влажность почвы. Растения опрыскивали водным раствором 2,4-Д и водной эмульсией хлор-ИФК. Последнее из этих веществ использовали для приготовления эмульсии в виде препарата, содержащего 20% действующего соединения и 80% вспомогательного вещества ОП-7. Растения опрыскивали при помощи ручного пульверизатора из расчета 2,54 мл раствора или эмульсии на сосуд (площадь сосуда 254 см²). Интенсивность транспирации определяли по методу Иванова. О водоудерживающей способности листьев судили по изменению их веса через 30-минутные интервалы в течение 4—

5 час. Вязкость протоплазмы определяли плазмолитическим и центрифужным методами. Проницаемость протоплазмы учитывали по ее электропроводности на приборе ЦНИЛКИП, представляющем собой видоизмененный мостик Кольрауша; принималось, что чем больше электропроводность, тем выше проницаемость.

Как видно из табл. 1, у обработанных растений подсолнечника интенсивность транспирации понижается, особенно под влиянием хлор-ИФК; наибольшим изменениям при этом подвергаются листья верхнего яруса; по сравнению с контрольными листьями они за такое же время испаряют почти вдвое меньше воды. Растения овса реагируют на обработку иначе: если 2,4-Д также вызывает у них ослабление транспирации, то хлор-ИФК, напротив, значительно усиливает ее. Хлор-ИФК более чем в 1,5 раза повышает испарение воды и у растений мокрицы, причем ОП-7 оказывает почти то же действие.

Определения показали, что процент сухого вещества в листьях обработанных растений сильно колеблется. Если сухой вес контрольных экземпляров принять за 100, то у молодых растений подсолнечника на 10 день после обработки их 2,4-Д он составляет 68, а при обработке хлор-ИФК 82. У овса того же возраста под влиянием 2,4-Д сухой вес почти не изменяется, под влиянием же хлор-ИФК он возрастает более чем в 2,5 раза. Заметим, что интенсивность транспирации у таких растений значительно повышена (табл. 1). Подобное увеличение сухого веса происходит не за счет накопления органической массы (о чем свидетельствует почти полная приостановка роста таких растений), а за счет сильного их подвядания; естественно, что содержание влаги в листьях этих растений значительно ниже, чем у контрольных растений, а оставшаяся влага в поврежденных тканях слабее ими удерживается.

В случае воздействия 2,4-Д у листьев подсолнечника потеря влаги на 30 — 40% меньше, чем у таких же листьев контроля (табл. 2). У листьев овса потеря влаги по сравнению с контролем несколько возрастает.

Заметим, что листья подсолнечника в результате действия 2,4-Д становятся более утолщенными и более мясистыми. Может быть, это обстоятельство в какой-то мере и обуславливает меньшую потерю воды. У растений овса под влиянием хлор-ИФК водоудерживающая способность листьев сильно ослабляется, и тем сильнее, чем выше доза препарата; например, хлор-ИФК (2%) вызывает у этих растений потерю воды вдвое большую, чем у контрольных растений. Таким образом, хлор-ИФК резко понижает у овса способность удерживать влагу, отчего последняя сильно испаряется, и растения засыхают.

Сопоставление действия 2,4-Д и хлор-ИФК показывает, что хотя у растений подсолнечника 2,4-Д вызывает по сравнению с контролем значительно меньшую потерю воды, а у овса хлор-ИФК — значительно большую, в конечном счете и те и другие растения погибают.

Как показали наши определения, у молодых растений подсолнечника на 2 день после обработки их 0,25% раствором 2,4-Д вязкость протоплазмы несколько понижается. С увеличением дозы гербицида вдвое вязкость снижается по сравнению с контролем на 20%, а в листьях с измененной формой (утолщенный черешок, мясистая листовая пластинка) препарат в дозе

Таблица 2

Действие 2,4-Д и хлор-ИФК на водоудерживающую способность листьев подсолнечника и овса. (Растения обработаны в возрасте 10 дней; определения вели через 7 дней после обработки)

Гербицид	Подсолнечник		Овес	
	мг *	%	мг *	%
Контроль	158,0	100	155,3	100
0,075% 2,4-Д	112,0	71,0	193,8	124,7
0,15% 2,4-Д	96,5	61,0		
1% хлор-ИФК+4% ОП-7	104,0	65,8	295,9	190,0
2% хлор-ИФК+8% ОП-7	126,0	79,7	336,0	216,1

* Потеря воды выражена здесь в миллиграммах на грамм сырого вещества за 1 час.

0,25% снижает вязкость на 30—40%. При обработке растений гербицидом в более поздние сроки изменение этого показателя не наблюдается. Уменьшая вязкость протоплазмы, 2,4-Д одновременно повышает ее проницаемость. У тех листьев подсолнечника, которые под влиянием 2,4-Д вырастают мелкими, но сильно утолщенными, проницаемость протоплазмы оказывается

Таблица 3

Действие 2,4-Д и хлор-ИФК на проницаемость протоплазмы подсолнечника и овса в процентах *. (Растения обработаны в возрасте 10 дней)

Время после обработки, в днях	Гербицид	Подсолнечник	Овес
2	Контроль	100	100
	0,075% 2,4-Д	73	111
	0,15% 2,4-Д	111	97
	1% хлор-ИФК+4% ОП-7	134	132
	2% хлор-ИФК+8% ОП-7	169	104
8	Контроль	100	100
	0,075% 2,4-Д	101	95
	0,15% 2,4-Д	92	98
	1% хлор-ИФК+4% ОП-7	113	469
	2% хлор-ИФК+8% ОП-7	140	
20	Контроль	100	
	0,075% 2,4-Д	129	
	2% хлор-ИФК+8% ОП-7	96	

* Здесь и в табл. 4 проницаемость определялась величиной удельной электропроводности.

Итак, препарат 2,4-Д значительно ослабляет транспирацию и у подсолнечника, и у овса, а препарат хлор-ИФК снижает интенсивность транспирации у подсолнечника и резко повышает ее у овса. Оба препарата вызы-

повышенной (табл. 3). Анализы показывают, что если 2,4-Д незначительно нарушает проницаемость клеток только у подсолнечника, то хлор-ИФК намного повышает ее и у подсолнечника, и у овса, и у мокрицы (особенно у двух последних растений). У овса и мокрицы, обработанных хлор-ИФК, проницаемость возрастает в 10—18 раз (табл. 4); ОП-7 оказывает почти такое же действие. Следовательно, на проницаемость протоплазмы клеток подсолнечника и овса хлор-ИФК действует весьма различно. К этому следует добавить, что после воздействия хлор-ИФК у подсолнечника проницаемость протоплазмы со временем приходит к норме, а у овса, напротив, повышается еще больше; растения овса впоследствии погибают. Это свидетельствует о том, что растением подсолнечника токсическое действие гербицида постепенно преодолевается, а у овса оно вызывает непоправимое отравление, завершающееся гибелью растений.

Таблица 4

Действие 2,4-Д, хлор-ИФК и ОП-7 на проницаемость протоплазмы подсолнечника, мокрицы и овса в процентах. (Время после обработки 7 дней)

Возраст растений в момент обработки, в днях	Гербициды и концентрации их растворов	Подсолнечник	Мокрица	Овес	Возраст растений в момент обработки, в днях	Гербициды и концентрации их растворов	Подсолнечник	Мокрица	Овес
18	Контроль	100	100	100	8	Контроль			100
	0,075% 2,4-Д	100				8% ОП-7			162
	8% ОП-7	93	571	424		2% хлор-ИФК+8% ОП-7			1531
	2% хлор-ИФК+8% ОП-7	167	1024	1898					

вают увеличение водоудерживающей способности у растений подсолнечника; хлор-ИФК, в противоположность 2,4-Д, вызывает сильное ослабление этого свойства у растений овса. Под влиянием 2,4-Д вязкость протоплазмы у подсолнечника понижается тем сильнее, чем моложе растение и выше доза препарата. Хлор-ИФК, в отличие от 2,4-Д, сильно повышает проницаемость протоплазмы у подсолнечника, мокрицы и особенно у овса. Селективность действия гербицидных доз 2,4-Д и хлор-ИФК в наших опытах характеризовалась тем, что нарушения, вызываемые 2,4-Д у овса и хлор-

ИФК у подсолнечника, оказываются обратимыми, тогда как нарушения, вызываемые 2,4-Д у подсолнечника и хлор-ИФК у овса, не преодолеваются, и растения погибают.

Иначе говоря, селективность действия испытанных препаратов обусловлена тем, что в устойчивых к гербициду растениях токсичность гербицида преодолевается, а в неустойчивых она вызывает необратимые расстройства жизнедеятельности.

Институт физиологии растений
им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
23 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. O. Freeland, *Plant Physiol.*, **24**, 4, 621 (1949). ² S. Kelly, G. A. Very, jr., *Am. J. Bot.*, **38**, 1 (1951). ³ R. A. Lewin, R. H. Mintz, *Arch. Biochem. and Biophys.*, **54**, 1, 246 (1955). ⁴ T. J. Akers, S. C. Fang, *Plant Physiol.*, **31**, 11 (1956). ⁵ А. Л. Курсанов, Н. Н. Крюкова, *Биохимия*, **2**, в. 5 (1937). ⁶ O. Kandler, *Planta*, **42**, 304 (1953). ⁷ J. W. Mitchell, J. W. Brown, *Bot. Gaz.*, **107**, 393 (1946). ⁸ D. J. Wort, *Am. J. Bot.*, **36**, 673 (1949). ⁹ Ю. В. Ракитин, В. А. Земская, *Физиол. раст.*, **5**, в. 2 (1958). ¹⁰ Ю. В. Ракитин, Р. А. Сваринская, *Физиол. раст.*, **4**, в. 2 (1957). ¹¹ Ю. В. Ракитин, Тр. совещ. по проблемам физиол. и эколог. раст., Львов, 1959. ¹² G. C. Klingman, G. H. Ahlgren, *Bot. Gaz.*, **113**, 119 (1951). ¹³ L. W. Rasmussen, *Plant Physiol.*, **22**, 377 (1947). ¹⁴ Н. А. Максимов, *Усп. совр. биол.*, **22**, № 2 (5) (1946). ¹⁵ Н. Г. Холодный, *Фитогормоны*, Киев, 1939. ¹⁶ Е. В. Бобко, Н. И. Якушкина, *ДАН*, **48**, № 2 (1945). ¹⁷ Г. Х. Молотковский, Н. И. Волотовская, *ДАН*, **70**, 117 (1950). ¹⁸ Ю. В. Ракитин, *Усп. совр. биол.*, **36**, в. 3 (6) (1953). ¹⁹ И. А. Зубович, Н. И. Кобозев, *Биохимия*, **16**, в. 1 (1951). ²⁰ Дж. Альгрэн, Г. Клингмэн, Д. Вольф, *Борьба с сорными растениями*, М., 1953. ²¹ K. T. Glaszion, *Austral. J. Biol. Sci.*, **10**, № 3, 337 (1957). ²² K. T. Glaszion, *Inc. D. Inglis, Austral. J. Biol. Sci.*, **2**, № 2, 127 (1958).

В. Г. КАСИЛЬ, А. М. УГОЛЕВ
и член-корреспондент АН СССР В. Н. ЧЕРНИГОВСКИЙ

РЕЦЕПЦИЯ ЖЕЛУДКА И РЕГУЛЯЦИЯ ПИЩЕВОГО ПОВЕДЕНИЯ У СОБАК

Накопленные к настоящему времени факты позволяют считать, что избыток или недостаток различных веществ во внутренней среде организма может оказывать специфическое влияние на такую сложную поведенческую реакцию как выбор пищевых веществ.

В связи с этим становится настоятельно необходимым изучение механизмов, обеспечивающих подобного рода влияния.

Имеется ряд наблюдений, показывающих, что осморцепция, а возможно, и рецепция различных органических и неорганических компонентов крови осуществляются каротидными клубочками. Можно думать, однако, что химический анализ веществ, поступивших в организм, происходит еще ранее, уже в пищеварительном тракте, т. е. до того, как они попадают в кровь. Об этом свидетельствуют электрофизиологические исследования В. Е. Делова и сотр. ⁽¹⁾, О. Н. Замятиной ⁽³⁾, А. Игго ⁽⁴⁾, А. Пейнтала ⁽⁵⁾ и др.

В связи с этим мы попытались выяснить возможность специфических рефлекторных влияний с интероцепторов пищеварительной системы вышших животных на их пищевое поведение.

Методика. Было поставлено около 250 опытов на 8 собаках с фистулой желудка. Опыты проводились в звуконепроницаемой камере или в изолированной комнате. На станке перед собакой стояла закрытая крышкой кормушка с 4—8 чашками. В чашки наливалось по 15 мл растворов, содержавших одинаковые количества молока, но различные концентрации поваренной соли. Перед каждой пробой крышка открывалась, и собака имела возможность выбирать молочно-солевые растворы. Выпитые растворы выливались через открытую на время опыта фистулу желудка. Акт лакания регистрировался графически. После каждой пробы желудок промывался теплой водой.

Вначале для каждой собаки устанавливалась концентрация соли в молоке, выше которой животное отказывалось от молочно-солевых растворов. Для работы отбирались собаки, у которых предельная концентрация выбираемого раствора стабильно удерживалась на одном и том же уровне в течение длительного времени при соблюдении единообразия условий опыта.

Пробы следовали через разные промежутки времени (обычно от 5 до 15 мин.). В каждом опыте после нескольких предварительных проб в желудок через фистулу незаметно для животного вводили 300—500 мл воды, растворов хлористого натрия, сахарозы, глюкозы и пр., и оставляли их там на некоторое время (от 3 мин. до 1 часа). Через небольшие интервалы времени (обычно 3, 5, 10, 15, 20 мин.) после введения в желудок этих растворов животному вновь предлагали обычный выбор молочно-солевых растворов. Затем желудок опорожняли, тщательно промывали теплой водой и снова проверяли реакцию выбора.

Результаты. Как правило, уже в первых опытах животные начинали отказываться от наиболее высоких концентраций соли в молоке. Для каждой собаки предельная концентрация была индивидуальной (чаще всего высшими были 3,5—5% растворы хлористого натрия). Обычно животные выпивали растворы в порядке возрастания содержания соли.

Уже в первый период работы было установлено, что вслед за введением в желудок 300—500 мл гипертонического раствора хлористого натрия (3—5%) пищевая реакция изменяется. Наблюдался отказ от одного, двух, а в некоторых пробах и трех наиболее концентрированных растворов соли в молоке (рис. 1). Нередко реакция была настолько выраженной, что

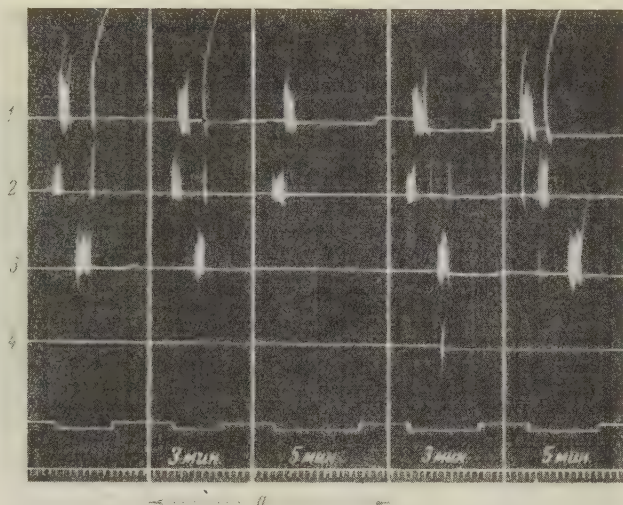


Рис. 1. Отказ от молочно-солевых растворов с высокой концентрацией соли при введении в желудок 300 мл 5% раствора NaCl (а). Первоначальный выбор восстанавливается после опорожнения и промывания желудка. Концентрации соли в молоке: 1—2,5%, 2—1%, 3—3,5%; 4— вода

животные пили только чистое молоко. Изменение реакции выбора наступало почти во всех пробах с вливанием в желудок 5% раствора хлористого натрия и в значительной части проб с 3% раствором. Период времени от введения солевого раствора в желудок до выявления изменения реакции у некоторых животных не превышал 3—5 мин.; в некоторых случаях он затягивался до 15—20 мин. и более.

После опорожнения и промывания желудка выбор молочно-солевых растворов возвращался к исходному. В ряде проб время восстановления составляло всего 1—3 мин., но иногда оно удлинялось до 10—15 мин.

Для того чтобы выяснить, насколько специализированной является реакция изменения выбора при введении в желудок гипертонических растворов хлористого натрия, были поставлены опыты с наполнением желудка собаки водой (300—500 мл) и растяжением его баллоном. Несмотря на длительность механического раздражения (до 1 часа), в большинстве проб изменения реакции выбора не происходило. Следует оговорить возможность образования условного рефлекса на растяжение стенок желудка при введении раствора соли, на обстановку и т. п. Однако в этих случаях изменение реакции исчезало при повторных пробах с водой или баллоном, тогда как повторные введения солевых растворов обычно усиливали изменения реакции выбора.

По-видимому, изменение выбора в наших опытах возникало вследствие импульсации с interoцепторов верхних отделов пищеварительного тракта. Об этом свидетельствует, прежде всего, небольшой латентный период (в ряде проб он был меньше 3—5 мин.) и быстрое восстановление первоначальной реакции после опорожнения и промывания желудка. Если бы для изменения выбора было необходимо предварительное всасывание соли в кровь, то удаление солевого раствора из желудка после того, как выбор изменился, не должно было приводить к восстановлению исходной реакции. В наших же опытах, как уже указывалось выше, опорожнение желудка вызывало достаточно быстрое возвращение к первоначальному выбору. Кроме того, из желудка не успевало всосаться значительное количество соли, так как объем выливаемой при опорожнении желудка жидкости был лишь немногим меньше объема введенного солевого раствора.

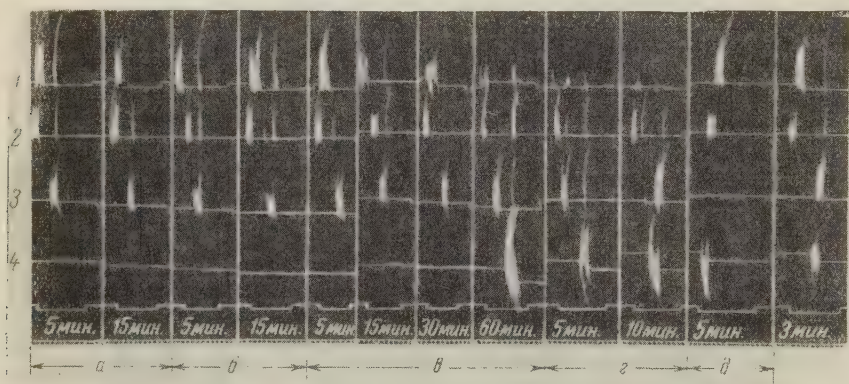


Рис. 2. Изменение выбора молочно-солевых растворов при введении в желудок 5% раствора NaCl и отсутствие аналогичной реакции при введении растворов глюкозы, сахарозы и 3% раствора NaCl. 1—4 — то же, что на рис. 1, а — 27% сахароза, б и в — 27% глюкоза, в — 3% NaCl, д — 5% NaCl

О рефлекторной природе наблюдаемых явлений также свидетельствуют опыты на собаках, у которых 5% раствор хлористого натрия регулярно вызывал изменение пищевой реакции, а 3% — не вызывал даже в тех случаях, когда абсолютные количества вводимой соли были равны (300 мл 5% раствора и 500 мл 3% раствора).

Первоначально мы рассматривали изменение реакции выбора при введении в желудок собаки гипертонических солевых растворов как осморегуляторную реакцию на раздражение осморецепторов желудка и предполагали, что изотонические солевые растворы неэлектролитов вызовут такой же эффект. Однако последующие опыты показали, что введение в полость желудка 300—500 мл растворов сахарозы или глюкозы не отражается на выборе молочно-солевых растворов (рис. 2). Эти опыты позволяют считать, что изменение выбора не является реакцией на обезвоживание, хотя возможно, что и последнее имеет определенное значение.

Если предположить, что механизм действия хлористого натрия, с одной стороны, и сахарозы и глюкозы, с другой, — сходны, можно ожидать взаимного потенцирования действия этих раздражителей. Однако в специально поставленной серии опытов было показано, что 3% раствор хлористого натрия в 27% глюкозе или сахарозе не дает эффекта, регулярно вызываемого 5% раствором хлористого натрия.

Как было отмечено выше, имеется ряд доказательств, что изменение реакции выбора происходит рефлекторно. Для того чтобы уточнить пути рефлекса, двум собакам, у которых введение в желудок 5% хлористого натрия во всех пробах вызвало изменение реакции выбора, была произведена

двусторонняя перерезка блуждающих нервов под диафрагмой. После операции введение в желудок 5% раствора поваренной соли давало эффект менее чем в половине проб, причем значительно увеличился скрытый период реакции. Эти опыты показывают, что изменение выбора реализуется при участии афферентных систем блуждающего нерва, хотя, без сомнения, определенную роль здесь играют и другие центростремительные пути. Эти данные хорошо согласуются с электрофизиологическими исследованиями В. Е. Делова, О. Н. Замятиной и П. А. Киселева (²).

Проведенные эксперименты позволяют предполагать, что сигнализация с рецепторов желудка играет существенную роль в пищевом поведении высших животных, и ее влияние не может быть сведено, как это предполагали ранее, к чисто количественным влияниям на уровень возбудимости пищевого центра.

Вслед за рецепторами ротовой полости анализ свойств поступающей пищи и корреляция пищевого поведения продолжаются и в нижележащих отделах пищеварительного тракта. Об этом свидетельствует наличие весьма специализированной регуляции солевого аппетита и, по-видимому, солевого баланса за счет сигналов, поступающих с интероцепторов желудка.

Поступило
5 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Е. Делов, П. А. Киселев, О. Н. Замятина, Н. А. Адамович, Тез. совещ. по проблемам физиологии и патологии пищеварения, 1951, стр. 120.
² В. Е. Делов, О. Н. Замятина, П. А. Киселев, Научн. совещ. по проблемам физиологии и патологии пищеварения, Тарту, 1957, стр. 67. ³ О. Н. Замятина, Тр. Инст. физиологии им. И. П. Павлова, 3, 193 (1954). ⁴ A. Iggo, Quart. J. Exptl. Physiol., 42, 130. (1957). ⁵ A. S. Paintal, Nature, 172, 26, 1194 (1953).

З. Н. ШМИДТ

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ГЕМАТО-ЭНЦЕФАЛИЧЕСКОГО И ГЕМАТО-ОФТАЛЬМИЧЕСКОГО БАРЬЕРОВ ПРИ ПОНИЖЕНИИ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

(Представлено академиком Л. С. Штерн 25 II 1959)

Барьерные функции играют весьма важную роль в поддержании постоянства внутренней среды ряда жизненно важных органов и потому широко изучаются как в клинических, так и в экспериментальных условиях. Для изучения проницаемости биологических барьеров применяются различные индикаторы, в том числе красители, электролиты (¹⁻⁵), а также радиоактивные изотопы (⁶⁻⁸).

Задача настоящего исследования состояла в выяснении устойчивости гемато-энцефалического и гемато-офтальмического барьеров (ГЭБ и ГОБ) к такому фактору, как быстрое понижение атмосферного давления.

В связи с тем, что центральная нервная система очень чувствительна к гипоксии (⁹⁻¹¹), интересно было проследить, не ослабляется ли при этом функция ГЭБ.

Исследования, касающиеся проницаемости ГОБ, были нами предприняты в связи с имеющимися в литературе данными об изменении функционального состояния органа зрения в условиях разреженной атмосферы (¹²⁻¹⁴).

Имеются данные о повышении сосудистой проницаемости при снижении барометрического давления (¹⁵) и при острой асфиксии (^{4, 5}). Вместе с тем Г. Е. Владимиров указывает на то, что через 6—8 и 12 час. после подкожного введения крысам радиофосфора Р³² проницаемость ГЭБ не изменяется, даже при крайних степенях гипоксии (¹⁶).

В настоящей работе представлены результаты 49 опытов на крысах и 16 опытов на морских свинках.

Разреженное пространство создавалось под герметически закрытым стеклянным колпаком. Индикатором служил радиоактивный фосфор (Na₂HP³²O₄), который вводился в дозе 50 тыс. имп/г с количеством балласта 1—2 мг Р на 1 кг.

Крысам изотоп вводился внутривенно, морским свинкам — внутрибрюшинно. Животные убивались декапитацией через 1 час после введения изотопа.

Радиоактивность тканей и биологических жидкостей определялась на установке Б-2 при помощи счетчика АС-2, заключенного в свинцовой домик. Результаты представлены в виде относительной активности (100% — радиоактивность сыворотки крови).

Было установлено, что в норме через час после внутривенного введения Р³² изотоп распределяется в организме крыс весьма неравномерно. По количеству сорбированного Р³² органы и среды распределяются следующим образом: мозг < камерная влага < сыворотка < кровь < сердце < печень < почка. Результаты эти находятся в соответствии с данными Хевеши и Хана (⁶).

Отмечается очень низкая радиоактивность мозга и жидкости передней камеры глаза по сравнению с другими органами. Так, относительная активность мозга крыс, равная 21%, в 30 раз ниже, чем относительная активность сердечной мышцы, и в 70 раз ниже активности ткани почки.

В серии опытов со снижением давления крысы тотчас же после введения изотопа помещались в барокамеру, где в течение часа находились на высоте 4; 6 или 12 км. При быстром снижении атмосферного давления крысы вначале проявляли беспокойство; на высоте 7—8 км развивалась адинамия, резко учащалось дыхание; при последующем снижении давления появлялся цианоз; на уровне 11—12 км животные занимали вынужденную позу, ложились на живот и оставались в таком положении, передвигаясь ползком.

Как видно из рис. 1 А, при снижении атмосферного давления увеличивается проницаемость как ГЭБ, так и ГОБ. Степень увеличения проницаемости зависит от степени снижения давления. Так, на высоте 4 км относительная активность мозга возрастает, в среднем в 1,4 раза, а камерной влаги — в 1,6 раза. При пребывании на высоте 6 км эти изменения выра-

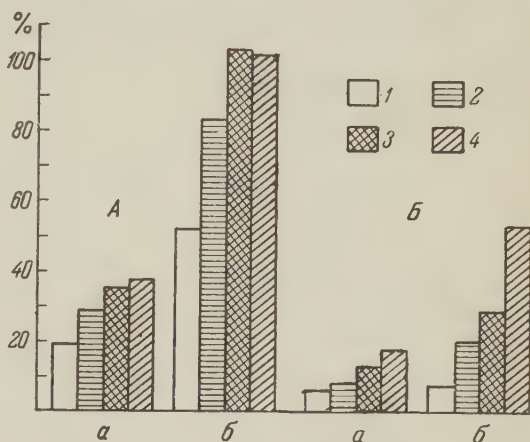


Рис. 1. Изменение содержания R^{32} в мозгу (а) и в камерной влаге (б) крыс (А) и морских свинок (Б) после часового пребывания на высоте: 1 — норма, 2—4 км, 3—6 км, 4—10 км

жены в большей степени; относительная активность мозга увеличивается в 1,9 раза, а камерной влаги в 2 раза. На высоте 12 км в мозгу и камерной влаге дальнейшего увеличения накопления R^{32} не отмечается.

Ввиду очень низкой радиоактивности ткани мозга, увеличение R^{32} в опыте по сравнению с контролем можно было бы отнести за счет увеличения кровенаполнения органа. Для выяснения этого вопроса в ряде опытов определялось количество крови в мозговой ткани бензидиновым методом (¹⁷). Оказалось, что в наших условиях опыта количество крови в мозгу колеблется от 0,25 до 0,45% и не изменяется после часового пребывания крыс на высоте. Из этого следует, что увеличение R^{32} в мозгу и в камерной влаге крыс при подъеме на различные высоты свидетельствует об ослаблении функций барьерных систем.

Исследование паренхиматозных органов показало, что количество сорбированного ими R^{32} также возрастает при снижении атмосферного давления: на уровне 12 км для сердца в 2,7 раза, для печени в 2,6 и для почек в 2,3 раза.

Для морских свинок характерна меньшая выносливость к снижению атмосферного давления. Уже на высоте 8—10 км у некоторых животных отмечались резкие клонические судороги. Кроме того, для морских свинок характерна меньшая проницаемость ГЭБ и ГОБ по сравнению с таковой для крыс.

Относительная активность мозга морских свинок в норме равна в среднем 4,7%, а камерной влаги 6,5%, в то время как у крыс для мозга эта величина составляет 21%, а для камерной влаги 53%.

Как видно из рис. 1 Б, при пребывании в условиях разреженной атмосферы увеличивается проницаемость как ГЭБ, так и ГОБ. На высоте 4 км относительная активность мозга увеличивается в 0,7 раза, камерной влаги — в 2 раза. На уровне 6 км это увеличение для мозга почти в 3 раза, для камерной влаги в 4 раза. Особенно резкие изменения проницаемости

на высоте 10 км, где относительная активность мозга в 4 раза, а камерной влаги в 8 раз больше по сравнению с контролем.

Таким образом, у морских свинок нарушения функции биологических барьеров при подъеме на высоты более значительны, чем у крыс.

Полученные данные позволяют считать, что быстрое снижение атмосферного давления вызывает ослабление функции барьерных приспособлений в мозгу и в глазу.

Тот факт, что Г. Е. Владимиров не нашел увеличения проницаемости ГЭБ у крыс для R^{32} , очевидно, объясняется тем, что он производил исследования в более поздние сроки после введения изотопа.

Одесский государственный
медицинский институт
им. Н. И. Пирогова

Поступило
20 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Л. С. Штерн, Сборн. Гемато-энцефалический барьер, М., 1935. ² Л. С. Штерн, Усп. совр. биол., **45**, 3, 328 (1958). ³ Т. Вроман, The Permeability of the Cerebrospinal Vessels in Normal and Pathological Conditions, Copenhagen, 1945. ⁴ К. А. Герчикова, Э. Л. Ромель и др., Сборн. тр. Инст. физиол., 1934, стр. 191. ⁵ Э. Л. Ромель, К. А. Герчикова, там же, стр. 122. ⁶ Г. Хевеши, Радиоактивные индикаторы, ИЛ, 1950. ⁷ Н. Н. Зайко, Изв. АН СССР, № 6, 698 (1958). ⁸ L. [Вакау, Arch. Neurol. a. Psychiat., **70**, 30, 30 (1953). ⁹ К. Н. Сиротинин, Тез. докл. Научн. конф. по пробл. ВНД и кортико-висцеральных отношений в норме и патологии, Киев, 1954, стр. 35. ¹⁰ А. З. Колчинская, Автореферат канд. диссертации, Одесса, 1954. ¹¹ И. Р. Петров, Клин. мед., **17**, 11, 6 (1939). ¹² Н. А. Вишневский, Б. А. Цырлин, Физиол. журн. СССР, **18**, 237 (1935). ¹³ P. Niessel, Graefes Arch. Ophthalmol., **156**, 79 (1954). ¹⁴ А. И. Бронштейн, А. В. Лебединский, Тр. Воен.-мед. акад. им. Кирова, **1**, 1946, стр. 225. ¹⁵ Н. В. Баланина, Бюлл. эксп. биол. и мед., **22**, 4, 12 (1946). ¹⁶ Г. Е. Владимиров, Тр. Воен.-мед. акад. им. Кирова, **1**, 1946, стр. 205. ¹⁷ Н. А. Вержбинская, Материалы, по эволюции энергетического обмена мозга позвоночных. Докт. диссертация Л., 1957.

Академик Л. С. ШТЕРН, С. Я. РАПОПОРТ и М. М. ГРОМАКОВСКАЯ
**РОЛЬ НЕРВНОЙ СИСТЕМЫ В ИЗМЕНЕНИИ ПРОНИЦАЕМОСТИ
ГИСТО-ГЕМАТИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ**

В ранее проведенных нами работах (¹, ²) было установлено, что однократное тотальное облучение животных смертельной дозой рентгеновских лучей вызывает рано наступающие изменения проницаемости гисто-гематических барьеров (ГГБ) печени, мышц и мозга и что предварительное введение новокаина, атропина или морфия препятствует возникновению этих изменений.

В настоящем исследовании выяснялся вопрос, сохраняется ли защитное действие нейротропных веществ при их введении после облучения и какое влияние оказывает введение нейротропных веществ до или после облучения на продолжительность жизни облученных животных.

Влияние введения нейротропных веществ после облучения на проницаемость гисто-гематических барьеров. Работа проведена на белых крысах весом 130—160 г. Облучение производилось дозой 800 г, на аппарате РУП-1, при условиях: напряжение 180 кв, сила тока 10 ма, расстояние 30 см, мощность дозы 31,4 г/мин, фильтры: 0,5 мм Cu + 0,75 мм Al. Индикатором проницаемости служил радиоактивный изотоп фосфора (P³²) в виде Na₂HP³²O₄. 4 мкCi P³² в объеме 0,5 мл вводили животным в вену или в сердце. Через 45 мин. после облучения и введения изотопа животных декапитировали.

Таблица 1

Влияние облучения на проницаемость гисто-гематических барьеров при введении различных нейротропных веществ до и после облучения (радиоактивность тканей выражена в процентах от радиоактивности одновременно взятой крови)

Вариант	Радиоактивность тканей	
	мозг	печень
Без облучения	8,85±0,4	757±52
Облучение 800 г	12,9±0,9	1376±62
Введение новокаина		
а. Необлученным животным	12,6±0,7	1373±124
За 10—15 мин. до облучения	13±0,8	1317±135
Через 5 мин. после облучения	12,5±1,5	1361±101
б. Необлученным животным	6,9±0,02	872±77
За 10—15 мин. до облучения	7,8±0,9	930±46
Введение атропина		
Необлученным животным	7,7±0,7	832±48
За 10—15 мин. до облучения	8,1±0,8	828±61
Через 5 мин. после облучения	8,8±1	1002±85
Введение морфия		
Необлученным животным	6,12±0,5	566±49
За 10—15 мин. до облучения	6,1±1	597±60
Через 5 мин. после облучения	8,14±0,6	779±40

Радиоактивность определялась на установке типа Б с помощью алюминиевого счетчика АС-2. Показателем проницаемости служило отношение радиоактивности ткани к радиоактивности одновременно взятой крови.

Нейротропные вещества вводились животным внутрибрюшинно, через 5 мин. после облучения, в количестве: 1% новокаин 2 мл (а) и 0,5% новокаин 0,6 мл (б), 0,1% атропин 1 мл, 2% морфий 0,5 мл. Работа проведена на 90 крысах.

Как видно из табл. 1, введение новокаина контрольным животным в дозе 20 мг на животное значительно повышает проницаемость ГГБ.

Введение новокаина через 5 мин. после облучения, как и введение его за 10—15 мин. до облучения, препятствует развитию изменений проницаемости ГГБ.

Необходимо, однако, отметить, что резкое повышение проницаемости печени, вызванное введением новокаина, до некоторой степени маскирует раннее повышение проницаемости ГГБ печени под влиянием облучения.

Введение атропина контрольным животным не влияет на проницаемость гемато-энцефалического барьера (ГЭБ) и ГГБ печени. Облучение животных после введения атропина не вызывает никаких изменений проницаемости ГГБ.

Введение атропина через 5 мин. после облучения предотвращает изменение проницаемости ГЭБ и ослабляет изменение проницаемости барьера печени у облученных животных (табл. 1).

Предотвращение изменений ГЭБ введением атропина до или после облучения указывает на участие парасимпатической нервной системы в механизме возникновения лучевых нарушений проницаемости ГЭБ.

При трактовке данных, полученных в отношении печени, необходимо учитывать, что нарушение проницаемости ГГБ печени, выявляющееся тотчас после облучения, возникает, по-видимому, уже в процессе облучения^(1,2).

Поэтому незначительное повышение проницаемости ГГБ печени, отмеченное при введении атропина вскоре после облучения, не исключает участия парасимпатической нервной системы в механизме возникновения и дальнейшего развития этих нарушений.

Введение морфия контрольным животным снижает проницаемости ГЭБ и ГГБ печени. Введение морфия до облучения полностью предотвращает изменение проницаемости ГГБ, вызываемое облучением. Введение же морфия через 5 мин. после облучения только ослабляет эти изменения.

Результаты этих исследований показывают, что нервные механизмы играют значительную роль в возникновении и в дальнейшем развитии изменений проницаемости ГГБ, вызванных облучением.

Значение нервных механизмов в возникновении изменений проницаемости капилляров и ряда других лучевых поражений установлено в последние годы многими исследователями⁽³⁻¹³⁾.

Литературные данные о высокой чувствительности органов брюшной полости к действию ионизирующей радиации, как и отсутствие лучевых изменений проницаемости ГГБ при экранировании брюшной области, приводят к мысли, что изменение проницаемости ГГБ обусловлено нарушениями, вызванными облучением органов брюшной полости.

Для проверки этого положения были проведены опыты, в которых облучение животных производилось при выключении рецепторов брюшной полости.

Изолированное выключение рецепторов брюшной полости достигалось внутрибрюшинным введением 1,0 мл масляного раствора анестезирующих веществ (1 г анестезина, 0,5 г новокаина в 100 мл персикового масла), который, по литературным данным, вызывает длительную местную анестезию⁽¹⁴⁾.

Анестезирующий раствор в подогретом виде вводился за 17—18 час. до облучения.

Полученные результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что облучение животных после выключения рецепторов брюшной полости не вызывает повышения проницаемости ГГБ.

Таблица 2

Влияние масляных растворов анестезирующих веществ на проницаемость гисто-гематических барьеров у облученных животных

Вариант	Число опытов	Радиоактивность тканей *		
		мозг	печень	почки
Животные необлученные	15	$8,8 \pm 0,4$	757 ± 52	726 ± 84
Животные, облученные 800—1000 г	14	$12,9 \pm 0,9$	1376 ± 62	1197 ± 87
Животные, облученные через 17 час. после введения анестезир. веществ	4	$6,6 \pm 0,9$	840 ± 94	826 ± 68

* Радиоактивность тканей выражена в процентах от радиоактивности одновременно взятой крови.

Влияние введения нейротропных веществ на выживаемость облученных животных. В связи с установленным защитным влиянием некоторых нейротропных веществ в отношении ранних лучевых изменений проницаемости ГГБ и поражений костного мозга ⁽²⁾, представляло интерес выяснить влияние этих веществ на продолжительность жизни облученных животных. В литературе встречается ряд указаний на выживаемость облученных животных после введения атропина ⁽¹⁵⁾, барбитуратов и морфия ⁽¹⁶⁻²²⁾.

В этой серии экспериментов облучение производилось на аппарате РУП-1 в дозе 800 г, при мощности 31,4 г/мин, или на установке Co^{60} в дозе 900—1000 г, при мощности 40 г/мин.

Таблица 3

Вариант	СУП-1 800 г			Co^{60} , 1000 г			Co^{60} , 900 г		
	а	б	в	а	б	в	а	б	в

Введение за 10—15 мин. до облучения

Контроль	17	0	7,4	57	1,7	4,8	22	0	10
Новокаин	6	0	7,2	35	0	4	—	—	—
Атропин	12	8,3	9,2	24	0	5,4	—	—	—
Морфий	24	25	12,5	22	18	12,3	7	71	—

Введение через 5 мин. после облучения

Контроль	16	0	10	57	1,7	4,8	22	0	10
Новокаин	9	0	12,3	21	0	6,1	20*	25	12,8
Атропин	15	6,6	10,2	—	—	—	—	—	—
Морфий	22	4,5	9,3	—	—	—	—	—	—

Примечание. а — число животных, б — выживаемость (в %); в — средняя продолжительность жизни (в днях).

* Новокаин вводился ежедневно после облучения.

Исследования были проведены на 329 крысах. Нейротропные вещества вводились за 10—15 мин. до облучения или через 5 мин. после облучения: новокаин в дозе 20 мг на животное, атропин в дозе 1 мг на животное и морфий в дозе 10 мг на животное. Полученные результаты приведены в табл. 3, из которой видно, что при введении нейротропных веществ до облучения только морфий оказывает четкое влияние на выживаемость облученных животных.

При однократном введении после облучения только новокаин вызывал незначительное увеличение средней продолжительности жизни облученных животных. В некоторых экспериментах облучение Со⁶⁰ производилось в дозе 900 г, новокаин вводили в количестве 1 мл 1% раствора с первого дня после облучения.

Как видно из табл. 3, из 20 крыс, получавших новокаин ежедневно с первого дня после облучения, 5 крыс (25%) прожило 30 дней. Средняя продолжительность жизни остальных животных равнялась 12,8 дням, при средней продолжительности жизни контрольных животных (облученных без последующего введения новокаина), равной 10 дням. При рассмотрении результатов, полученных при введении нейротропных веществ после облучения, заслуживает внимания тот факт, что из 22 крыс, получивших морфия через 5 мин. после облучения, 6 крыс погибли в первые сутки. Учитывая, что крысы, облученные 800 г, обычно в первые сутки не погибают, можно предположить повышение чувствительности облученных животных к введению морфия.

Защитное действие морфия большинством авторов приписывается тканевой гипоксии, обусловленной торможением дыхательного центра. Такой механизм защиты предполагает включение его уже в процессе облучения. Это находит подтверждение в предотвращении гибели облученных животных только при условии введения морфия до облучения.

Однако интимный механизм защитного действия морфия, введенного до или после облучения, нельзя еще считать окончательно решенным.

При введении нейротропных веществ после облучения защитное действие оказывает только ежедневное введение новокаина.

Приведенные наблюдения указывают на значительную роль нервных механизмов в лучевых нарушениях проницаемости ГГБ и в развитии лучевой болезни.

Полученные нами результаты, как и литературные данные, приводят к заключению, что защитное действие новокаина обусловлено выключением рецепторного звена рефлексов, возникающих при облучении в результате изменения химизма органов и тканей.

Поступило
18 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. С. Штерн, С. Я. Рапопорт и др., Биофизика, 2, 2, 187 (1957).
² М. М. Громаковская, С. Я. Рапопорт, Тр. Всесоюз. научно-технич. конфер. по применению радиоактив. и стаб. изотопов и излуч. в нар. хоз. и науке, 1958, стр. 121. ³ С. Б. Балмуханов, Здрав. охр. Казахстана, 2, 25 (1955). ⁴ И. Г. Пунская, Тр. Туркменск. гос. мед. инст., 7—8, 417 (1957). ⁵ Е. И. Бакин, И. П. Долгачев, Вестн. рентгенол. и радиол., 6, 46 (1951). ⁶ Е. И. Бакин, И. П. Долгачев, П. И. Ломонос, Тез. Докл. на пленуме правления Всесоюз. общ. рентгенол. и радиол., 1952. ⁷ М. А. Мовсесян, С. Г. Шукурян, А. С. Агабабян, Изв. АН АрмССР, 9, 149 (1956). ⁸ Е. И. Комаров, Тез. докл. на конфер. по мед. радиол., посвящен. 40-лет. Вел. Окт. соц. револ., 1957, стр. 45. ⁹ H. Borison, Federat. Proc., 15, 21 (1956). ¹⁰ Р. Я. Кейлина, Е. И. Комаров, Физиол. журн. СССР, 44, 148 (1958). ¹¹ R. Conard, Radiation Res., 5, 167 (1956). ¹² K. Brizzee, F. Calton, D. Vitale, Anat. Rec., 130, 533 (1958). ¹³ S. Wang, A. Renzi, H. Chinn, Am. J. Physiol., 193, 2, 335 (1958). ¹⁴ А. Я. Шнее, Матер. кучению о длительном местном обезболивании, Докт. диссертация, 1951. ¹⁵ J. Larkin, Am. J. Roentgenol., 62, 4, 547 (1949). ¹⁶ М. Д. Померанцева, Влияние наркозного сна и естественной спячки на радиочувствительность животного, Канд. диссертация, 1956. ¹⁷ H. Peterson, H. Figue, Anat. Rec., 3, 524 (1951). ¹⁸ D. Laird, Med. Rad. Research, 5, 4, 488 (1956). ¹⁹ J. Kahn, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 78, 2, 486 (1951). ²⁰ Э. Я. Граевская, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Засед. Отд. биол. наук, 1955, стр. 34. ²¹ H. Andrews, E. Liljegen, Am. J. Physiol., 183, 2, 322 (1955). ²² Е. С. Кирпичникова, Н. И. Шапиро и др., Журн. общ. биол., 17, 5, 340 (1956).

И. К. СВАНИДЗЕ

ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ЗРИТЕЛЬНОГО НЕРВА И СЕТЧАТКИ СКАЛИСТОЙ ЯЩЕРИЦЫ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 23 II 1959)

Изучение гистогенеза глаза скалистой ящерицы выявило ряд особенностей в развитии зрительного нерва и прилежащих к нему отделов сетчатки.

Анализ материала показал, что дифференциация внутреннего листка эмбрионального глаза ящерицы течет неравномерно. Начальные этапы дифференцировки (эмбрион 8 мм длины), заключающиеся в выделении из общей, индифферентной клеточной массы слоя ганглиозных клеток, захватывают лишь дорсокаудальную область внутреннего листка, соответствующую будущему желтому пятну ретина. Толща остальной части лишена какого-либо подразделения на слои и состоит из типичных веретеновидных клеточных элементов, активно митотически делящихся в наружной области листка. Подобная асинхронность в интенсивности дифференцировки различных областей внутреннего листка заметна и на более поздних стадиях (эмбрион 9 мм длины). Сохраняющееся различие заключается в продолжающейся интенсивной дифференцировке дорсо-каудальной области и в выделении, помимо слоев нервных волокон и ганглиозных клеток, также внутреннего ядерного слоя. Развитие остальной части листка течет медленнее и приводит к образованию значительно более слабо развитого слоя нервных волокон и слоя ганглиозных клеток. В отличие от дорсокаудальной области камбиальный слой остальных отделов внутреннего листка (на этой же стадии развития) сохранен и включает малочисленные митотически делящиеся клетки с параллельным и перпендикулярным расположением веретена относительно поверхности глазной чаши. Последнее свидетельствует об одновременном пополнении клетками камбиального слоя. На последующих стадиях развития (эмбрион 10 мм длины) различия в дифференцировке отдельных участков внутреннего листка сглаживаются.

Описанная дифференциация толщи внутреннего листка определяет характер развития зрительного нерва. Благодаря раннему усложнению структуры дорсо-каудальной области, выражающейся в выделении слоя ганглиозных клеток, нервные отростки этих клеток, интенсивно растущие по направлению к стебельку глазной чаши, на данной стадии развития оказываются единственными образующими всю массу зрительного нерва и первыми вступающими в контакт с нервными клетками промежуточного мозга. Одностороннее врастание нервных волокон в просвет стебелька приводит к выделению из внутреннего края листка лишь части клеток, участвующих впоследствии в образовании сосочка зрительного нерва.

В период врастания нервных волокон в стебелек и образования зачатка зрительного нерва начинает формироваться и его глиальная основа. Известно, что глиальные клетки образуются за счет размножения и включения в толщу зрительного нерва клеток стенки стебелька (¹, ²), что наблюдалось и в нашем случае, однако оказалось, что основная масса глиальных клеток развивается из отделов внутреннего листка, прилежащих непосредственно

к стебельку глазной чаши. Клетки этих краевых отделов внутреннего листка, включая клеточные элементы некамбиальной зоны, вовлекаются в митотический процесс и начинают смещаться по стебельку, располагаясь между растущими нервными волокнами. Особенно активно участвуют в смещении клетки недифференцированных краевых отделов внутреннего листка.

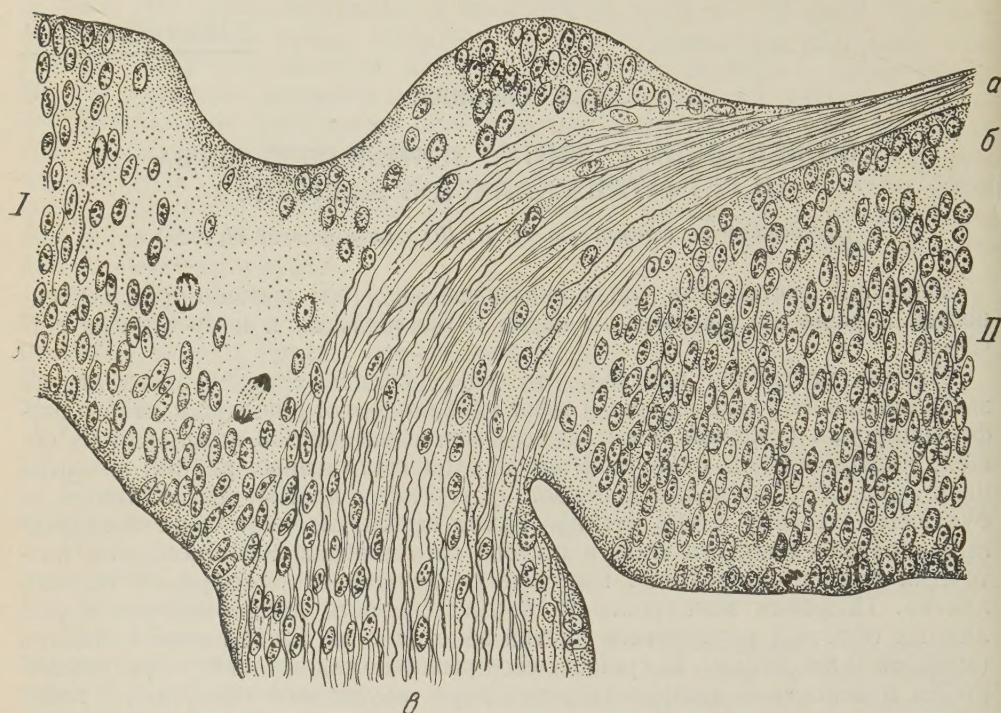


Рис. 1. Горизонтальный срез околостебельковой области глазной чаши эмбриона скалистой ящерицы на стадии начала образования зрительного нерва. I — слабо дифференцированная область внутреннего листка; II — область внутреннего листка, включающая слой нервных волокон (а) и слой ганглиозных клеток (б). Обращает на себя внимание интенсивное смещение клеток внутреннего листка в толщу формирующегося зрительного нерва (в). Железный гематоксилин Гейденгайна. 450X

стка, лишенных ганглиозного слоя. Способность к массовому делению сохранена у внедрившихся по ходу нерва клеток внутреннего листка и на поздних стадиях, когда в образовании зрительного нерва принимают участие отростки всех ганглиозных клеток. Поток клеток внутреннего листка значительно ослабевает на стадии 9 мм; глиальные клетки начинают располагаться продольными рядами.

Приведенные данные позволяют предположить, что гетерохрония в дифференцировке внутреннего листка, выраженная в выделении на ранних стадиях развития ганглиозного слоя лишь в дорсо-каудальной области чаши, и связанное с этим образование зрительного нерва волокнами клеток только этого участка свидетельствуют о филогенетической древности данного рецепторного поля. Участие клеток околостебельковой области внутреннего листка и образовании глиальной основы зрительного нерва, очевидно, объясняется общим источником формирования астроцитарной глии и олигодендроглии зрительного нерва и мюллеровских волокон сетчатки.

Институт зоологии
Академии наук ГрузССР

Поступило
20 II 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Г. Хлопин, Общебиологические и экспериментальные основы гистологии, 1946.
- ² E. Wolff, The anatomy of the Eye and Orbit, London, 1940.